

**Lineare und cyclische
Organyl-organyloxy-silane mit
potentieller pharmakologischer Wirkung**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Oskar Stuhl
aus Wilhelmshaven

Düsseldorf 1978

**Lineare und cyclische
Organyl-organyloxy-silane mit
potentieller pharmakologischer Wirkung**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Oskar Stuhl
aus Wilhelmshaven

Düsseldorf 1978



1. Berichterstatter : Prof. Dr. L. Birkofer
2. Berichterstatter : Prof. Dr. H.-H. Perkampus

Tag der mündlichen Prüfung : 21.11. 1978

Meinen Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533917_0090

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2. <u>Theoretischer Teil</u>	6
2.1 <u>Die Organyl-organyloxy-silane</u>	6
2.2 <u>Die Silylierungsreaktion</u>	11
2.2.1 <u>Die Silylierung von 3-Halogen- und</u> <u>3-Organlyoxy-1.2-propandiolen</u>	14
2.2.2 <u>2.2.7.7-Tetramethyl-4-(brommethyl)-</u> <u>3.6-dioxa-2.7-disila-octan</u>	16
2.2.3 <u>2.2.7.7-Tetramethyl-4-(iodmethyl)-</u> <u>3.6-dioxa-2.7-disila-octan</u>	17
2.2.4 <u>2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(methoxy)me-</u> <u>thyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan</u>	19
2.2.5 <u>2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(ethoxy)me-</u> <u>thyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan</u>	21
2.2.6 <u>2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(n-propoxy)me-</u> <u>thyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan</u>	22
2.2.7 <u>2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(n-butoxy)me-</u> <u>thyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan</u>	23
2.2.8 <u>2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(iso-butoxy)me-</u> <u>thyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan</u>	24
2.2.9 <u>2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(phenoxy)me-</u> <u>thyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan</u>	26

2.3.15	<u>2.2.18.18-Tetramethyl-1.3.17.19-</u> <u>tetroxa-10.26-dithia-2.18-disila-</u> <u>[3.1.3.1]paracyclophan-bis-di-</u> <u>oxid(10,10;26,26)</u>	73
2.4	<u>Diskussion der Möglichkeiten für eine</u> <u>großtechnische Darstellung der</u> <u>beschriebenen Reaktionen</u>	82
3.	<u>Zusammenfassung</u>	88
4.	<u>Experimenteller Teil</u>	93
5.	<u>Literaturverzeichnis</u>	138

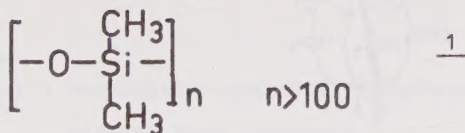
1. Einleitung

Seitdem vor 115 Jahren C. Friedel und J.M. Crafts in ihren Publikationen¹⁻³⁾ die Grundlagen für die Organo-Siliciumchemie schafften, die schon sehr bald durch A. Ladenburg⁴⁾ und F.S. Kipping^{5,6)} entscheidende Impulse bekam, hat das Interesse an diesem Gebiet der Organischen Chemie stetig zugenommen.

Während anfangs der rein akademische Wissensdrang bei der Synthese der siliciumorganischen Verbindungen dominierend war, so nahm bald die technische Bedeutung der - von A. Ladenburg so bezeichneten - "Silicone" zu. Es sei hier auf die mannigfache Verwendung als Hydrophobiermittel⁷⁻⁹⁾ sowie als Ausgangsprodukt in der Kunststoffindustrie^{10,11)} hingewiesen.

Wegen ihrer chemischen Indifferenz¹²⁻¹⁴⁾ haben auch viele Organosiliciumpolymere Interesse bei Pharmazeuten und Medizinern gefunden.

So werden Polydimethylsiloxane (1) als Salbengrund-



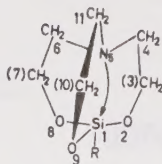
lage sowie als hydrophobierende Hautschutzkomponente^{12,15)} in Hautschutzsalben benutzt.

Als Beispiel für die Anwendung in der Medizin sei hier die Chirurgie^{16,17)}, insbesondere die plastische Chirurgie, angeführt, wo Organosiliciumpolymerisate in Form von Implantaten eine ständig wachsende Verwendung finden.

Diese Ergebnisse ließen nun die Frage aufkommen, ob nicht vielleicht Silicium in den menschlichen und tierischen Zellwänden in gebundener Form vorhanden ist. Untersuchungen¹⁸⁻²⁶⁾ in neuerer Zeit bestätigten dies.

Es lag daher nahe, die Synthese biologisch aktiver Organosiliciumverbindungen zu versuchen.

Protagonist auf diesem Gebiet war M.G. Voronkov. Seit 1962 erforscht er²⁷⁾ systematisch die Substanzklasse der in 1-Stellung substituierten Silatrane (2)²⁸⁻³⁰⁾, wobei er sich auf eine Publikation von C. Frye, G.E. Vogel



und J.A. Hall³¹⁾ stützen konnte, die im Jahr 1961 von den ersten 1-Organyl- & 1-Organyl-oxy-silatranen (2) (R=Organyl-, Organyl-oxy-) berichteten.

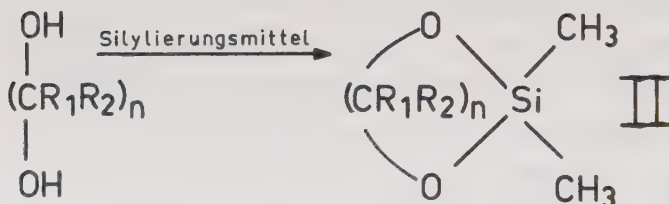
Voronkov entdeckte, daß -je nach Substituent- die Silatrane(2) unterschiedliche, ja bisweilen sogar stark entgegengesetzte Wirkungen haben können²⁷⁻³⁰⁾.

Weiterhin unternahmen R. Tacke und U. Wannagat³²⁻³⁹⁾ den Versuch, entsprechend dem von R. Fessenden⁴⁰⁻⁴⁵⁾ postulierten Prinzip der "Bio-Isosterie"⁴³⁾, pharmakologisch aktive Organosiliciumverbindungen zu synthetisieren, indem sie bei bekannten pharmakologisch wirksamen Produkten ein Kohlenstoffatom durch ein Siliciumatom substituierten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun unter anderem Verbindungen synthetisiert, bei denen eine pharmakologische Wirkung vermutet werden kann, da bei ihnen lipophile ⁺⁾ Eigenschaften ein Merkmal darstellen.

⁺⁾ lipophil : verträglich gegenüber dem körpereigenen Fett (Lipide);

Hierbei wurden mit Hilfe der Methode der Silylierung (Gl. I) und der cyclisierenden Silylierung (Gl. II)



Produkte unter folgenden Gesichtspunkten dargestellt:

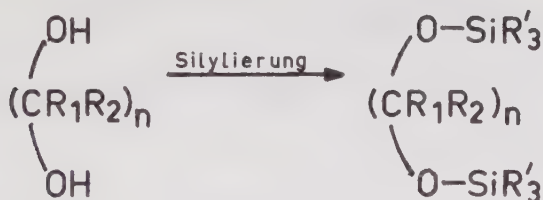
- a) Produkte, die erst nach Einführung des Siliciums in das Molekül biologisch aktiv werden;
- b) Produkte, die durch Einführung des Siliciums eine erhöhte "bio-availability" ⁺⁾ aufweisen, da die Ausgangsverbindungen schon im bestimmten Umfang eine gewisse biologische Aktivität besitzen.

⁺⁾ bio-availability (engl.) : Bio-Nutzbarkeit

(s. auch Kap. 2.2.15)

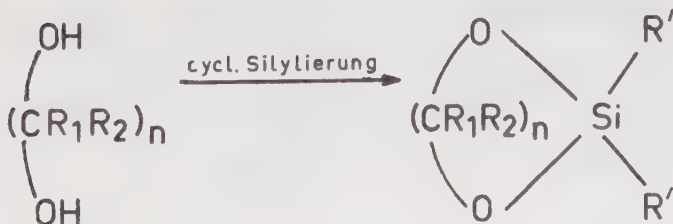
Weiterhin soll in dieser Arbeit die Reaktion der Silylierung (Gl. I) sowie auch die cyclisierende Silylierung (Gl. II) hinsichtlich der Reaktivität, der Selektivität und der Universalität an Hand einiger Beispiele ausführlich diskutiert werden.

Als Ausgangsstoffe für unsere Synthesen dienten hauptsächlich bifunktionelle Verbindungen, z.B. 1.2-Diole, die mit einem Silylierungsmittel lineare Organyl-Organyloxy-silane



ergaben.

Mit Hilfe der cyclisierenden Silylierung konnten cyclische Alkyl-alkoxy-silane synthetisiert werden.



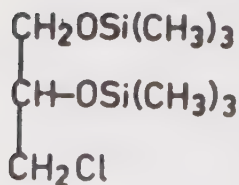
2. Theoretischer Teil

2.1 Die Organyl-organyloxy-silane

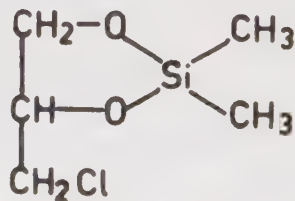
Wie Untersuchungen der menschlichen und tierischen Zellwände in jüngster Zeit ergaben, ist in ihnen Silicium in gebundenem Zustand enthalten¹⁸⁻²⁶).

Es bot sich daher an, einmal die Synthese biologisch aktiver, siliciumorganischer Verbindungen zu versuchen. Auf Grund ihrer Eigenschaften scheinen Organyl-organyloxy-silane - hierbei besonders cyclische Derivate - geeignet.

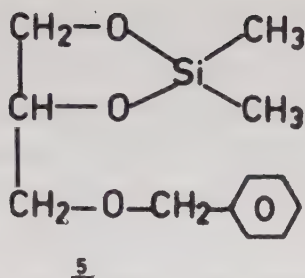
So zeigte sich in ersten Untersuchungen, daß die folgenden Verbindungen⁴⁶⁾, das 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(chlormethyl)-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (3), das 2.2-Dimethyl-4-(chlormethyl)-1.3-dioxa-2-silacyclopentan (4) und das 2.2-Dimethyl-4-[(benzyloxy)methyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (5)



3



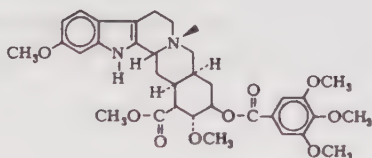
4



eine mehr oder minder starke biologische Aktivität ⁴⁷⁾ besitzen.

3 , 4 , 5 vermögen die durch das blutdrucksenkende Pharmakon Reserpin⁺) induzierte Abnahme der Körpertemperatur (Hypothermie) zu mildern.

+))



Reserpin ist ein Alkaloid der Rauwolfiapflanzen, das eine blutdrucksenkende (antihypertonische) Wirkung aufweist⁴⁸⁾ .

Obendrein zeigt 4 eine vasodilatatorische ⁴⁾ Wirkung.

Fernerhin sei noch eine Publikation von J.B. Fourtillan und J.P. Dupin ⁵⁰⁾ erwähnt, in der sie eine lipidhemmende Wirkung bei der Behandlung der Arteriosklerose durch einige cyclische Alkyl-alkoxy-silane beschrieben; sie gingen dabei von Derivaten des 1.2.3-Propantriols, wie z.B. dem Monoessigsäureester des 1.2.3-Propantriols aus.

Auf Grund dieser sehr ermutigenden Ergebnisse wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe linearer und cyclischer Organyl-organyloxy-silane synthetisiert und untersucht, wobei das Augenmerk einerseits auf eine universale, selektive und ökonomische Synthese, sowie andererseits auf eine potentielle, später zu untersuchende pharmakologische Wirksamkeit gerichtet war.

+) vasodilatatorisch: "blutgefäßerweiternd" ⁴⁹⁾

Bezüglich der chemischen Eigenschaften der Organyl-organyloxy-silane wäre anzumerken, daß, wie zu erwarten, ihre Si-O-C - Bindung hydrolytisch spaltbar ist, jedoch im Vergleich zur Si-Halogenbindung in weitaus geringerem Ausmaß.

Hierbei ist die Hydrolyseempfindlichkeit auch abhängig von der Art der Organyloxygruppierung, da mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome die Abschirmung des Siliciums zunimmt, so daß eine Hydrolyse erschwert wird. Aroxygruppen lassen sich daher weniger leicht als die niederen Alkoxygruppen abspalten. Organyl-methoxy- und -ethoxy-silane haben darum in zunehmendem Maße großes Interesse gewonnen, da sie sich als sehr reaktionsfähige Substanzen gemäß obigen Ausführungen (s. Kap. 2.3) leicht weiter umsetzen lassen.

Weiterhin sei noch darauf hingewiesen, daß sich Organyl-organyloxy-silane - insbesondere Alkylalkoxy-silane - auch bei der Darstellung von Siloxanen außerordentlich gut bewährt haben, da sie sich in diese ohne eine Abspaltung aggressiver Nebenprodukte überführen lassen⁵¹⁾. Dieses Verfahren

findet vor allen Dingen im technischen Bereich bei der in - situ - Erzeugung von - insbesondere hydrophoben - Oberflächenfilmen Verwendung⁵²⁾ .

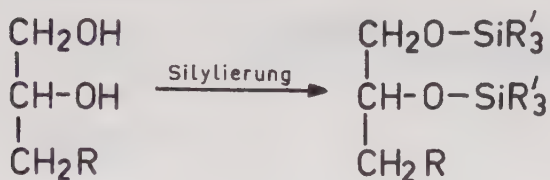
Die Reaktionsfähigkeit der Organyloxygruppen unterliegt aber stets einer Beeinflussung durch Art und Ausmaß der Organyl-Substitution. Je voluminöser die Organylreste sind, um so mehr wird infolge sterischer Hinderung die hydrolytische Spaltbarkeit der Si - O - C - Bindung weiter gemindert. Substanzen, die auf diese Weise nahezu inert sind, weisen einen sehr niedrigen Erstarrungspunkt und eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität auf.

Auf Grund dieser oben geschilderten Eigenschaften sind einige derart inerte Organyl-organyloxy-silane als hydraulische Flüssigkeiten⁵³⁾ in Verwendung oder, sofern sie obendrein Wärmebeständigkeit nebst einem hohen Siedepunkt besitzen, auch als Wärmeübertragungsmittel^{54,55)} .

Im folgenden seien nun die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Organyl-organyloxy-silane - es handelt sich hierbei hauptsächlich um lineare und cyclische Alkyl-alkoxy-silane - sowie ihre Darstellung ausführlich diskutiert.

2.2 Die Silylierungsreaktion

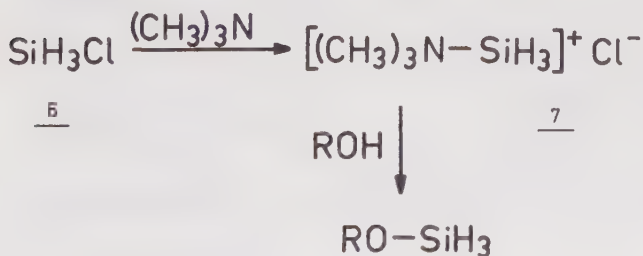
Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wurde versucht, mit Hilfe der Methode der Silylierung folgende lineare Organyl-organyloxy-silane darzustellen:



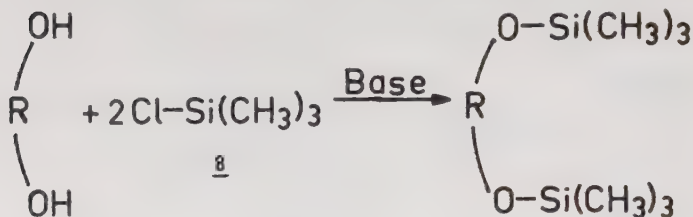
R=Halogen,
Organyloxy

R=Halogen,
Organyloxy
R'= Methyl

Zum ersten Mal wurde eine Silylierung von H.J. Emeléeus und N. Miller⁵⁶⁾ erwähnt, die folgende Reaktion durchführten:

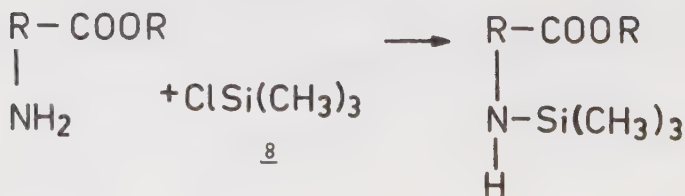


wobei sie 7 als "silylating agent" bezeichneten. Weiterhin wäre in diesem Zusammenhang noch ein Patent von H.A. Schuyten et al.⁵⁷⁾ erwähnenswert, die Cellulose folgendermaßen silylierten

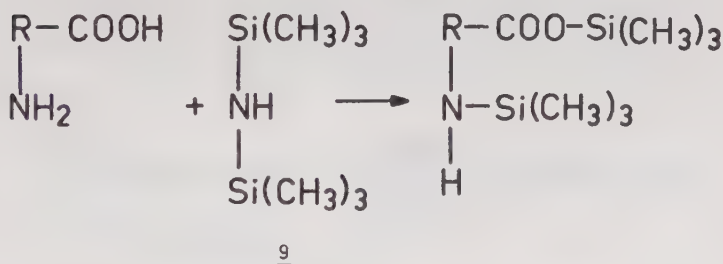


aber auf die Struktur ihrer Produkte kaum eingingen, sondern nur ihre Hydrophobie herausstellten.

Die ersten Silylierungen, die von einem präparativen Chemiker durchgeführt wurden, sind in den Publikationen von L. Birkofer und Mitarbeitern^{58 -64)} zu finden. Sie verstanden es, Aminosäureester an der Aminogruppe zu silylieren⁵⁹⁾



und definierte Produkte zu isolieren und zu identifizieren. Im nächsten Schritt unternahmen L. Birkofer und A. Ritter⁶¹⁾ den Versuch, N-(Trimethylsilyl)-aminosäure-trimethylsilylester darzustellen, wobei sie sich des Hexamethyldisilazans (9) als silylierendes Agens bedienten.

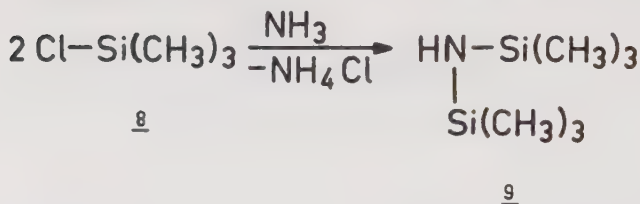


Die Umsetzung mit Hexamethyldisilazan (9) weist eine Reihe von Vorteilen auf:

- a) die Reaktion verläuft selektiv zur gewünschten Organosiliciumverbindung;
- b) eine universale Reaktivität, so daß eine Vielzahl von Aminen, Alkoholen, Carbonsäuren, Heterocyclen usw. silyliert werden können;
- c) die abgespaltenen Protonen werden abgefangen und das entstehende Ammoniak entweicht, wodurch eine Rückreaktion ausgeschlossen wird;

- d) keinerlei störende Nebenprodukte;
- e) relativ geringer präparativer Aufwand bei sehr guten Ausbeuten.

Alle diese oben erwähnten Argumente veranlaßten uns, die Silylierung zu lin. Organyl-organyloxy-silanen mit Hilfe von Hexamethyldisilazan (9) durchzuführen. Als weiterer Vorteil stellte sich obendrein die gute (da einfache) Darstellbarkeit von (9) heraus⁶⁵):



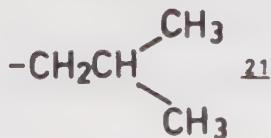
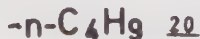
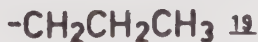
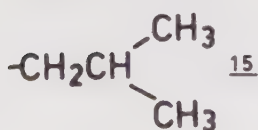
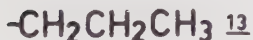
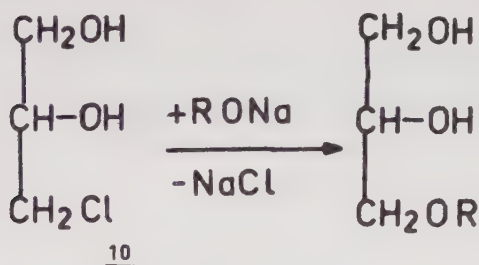
Somit war die Richtung unserer präparativen Bemühungen klar.

2.2.1 Die Silylierung von 3-Halogen- und 3-Organyloxy-1.2-propandiolen

Mit Hilfe der Methode der Silylierung vermochten wir, 3-Halogen- und 3-Organyloxy-1.2-propandiole in die

entsprechenden 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(halogenmethyl)- und die 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(organyloxymethyl)-3.6-dioxa-2.7-disila-octanen zu überführen.

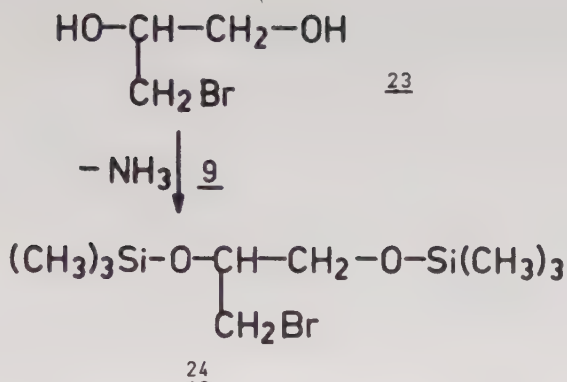
Ausgehend vom 3-Chlor-1.2-propandiol (10) erfolgte mit Hilfe einer stark modifizierten Williamson'schen Ethersynthese, die bei kurzer Reaktionsdauer und einfacher Aufarbeitung gute Ausbeuten an Ether ermöglichte, die Darstellung der verwendeten 3-Organoyloxy-1.2-propan-diole 17 - 22 .



Bei der Silylierung der 3-Organylöxy-1.2-propandiole 17 - 22 und den 3-Halogen-1.2-propandiolen zeigte es sich, daß bei einer Umsetzung mit Chlortrimethylsilan (8) unter Zuhilfenahme einer Base im Falle der 3-Halogen-1.2-propandiole ein sehr großer Anteil an Halogenabspaltung zu beobachten war; bei der Reaktion der 3-Organylöxy-1.2-propandiole 17 - 22 mit 8 war ein sehr hoher Prozentsatz Etherspaltung festzustellen, so daß in beiden Fällen eine derartige Umsetzung nicht ratsam erschien. Die Reaktion mit Hexamethyldisilazan (9) als Silylierungsmittel zeigte nur Vorteile, da zum einen keine der erwähnten Nebenreaktionen auftrat und zum anderen hohe Ausbeuten bei einer einfachen Aufarbeitung zu erzielen waren.

2.2.2 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(brommethyl)-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (24)

Bei der Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(brommethyl)-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (24) war es möglich, die oben skizzierte Umsetzung (s. Kap. 2.2) von Hexamethyldisilazan (9) mit einem Diol zu verwirklichen.



Nach der Aufarbeitung konnte 24 als eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 98-99°C / 12 Torr mit einer Ausbeute von 59,3% isoliert werden.

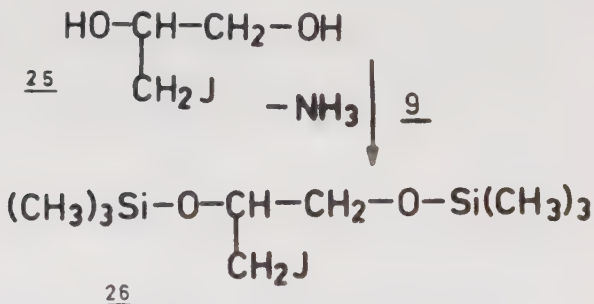
Durch das Ergebnis der Elementaranalyse und einer massenspektrometrischen Untersuchung wurde die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{BrO}_2\text{Si}_2$ bestätigt.

Die ^1H -NMR- und IR- spektroskopischen Daten bewiesen die Struktur von 24 .

2.2.3 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(iodmethyl)-3.6-dioxo-2.7-disila-octan (26)

Seit langem ist das 3-Iod-1.2-propandiol (25) als ein für den Menschen pharmakologisch sehr wirksames

Iodpräparat⁶⁶⁾ bekannt⁺) und so erschien es uns sinnvoll, das 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(iodmethyl)-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (26) zu synthetisieren, um es einer späteren pharmakologischen Untersuchung zu unterziehen, die Aufschluß darüber geben soll, inwieweit eine Änderung der Aktivität eingetreten ist. Zur Darstellung von 26 wurde als Ausgangsprodukt im ersten Schritt das 3-Iod-1.2-propandiol (25)⁶⁷⁾ hergestellt. Daraufhin erfolgte die Umsetzung von 25 mit Hexamethyldisilazan (9).

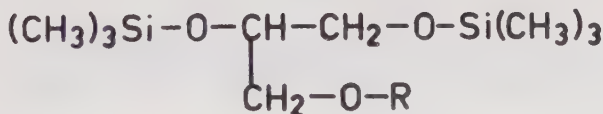


Nach beendeter Reaktion und anschließender Aufarbeitung konnte 26 als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 115°C / 12 Torr erhalten werden. Auf Grund der Elementaranalyse und einer Auswertung des Massenspektrums ergab sich die Summenformel zu C₉H₂₃IO₂Si₂. Die Struktur von 26 wurde durch ¹H-NMR- und IR- Spektroskopie bestätigt.

+) "Alival" (alte Form), Fa. Hoechst AG Frankfurt/M

2.2.4 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(methoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (27)

Auf Grund des sehr ermutigenden Ergebnisses, daß das 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(chlormethyl)-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (3) eine biologische Aktivität aufweist, erschien es uns sinnvoll, auch einige 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(organyloxymethyl)-3.6-dioxa-2.7-disila-octane



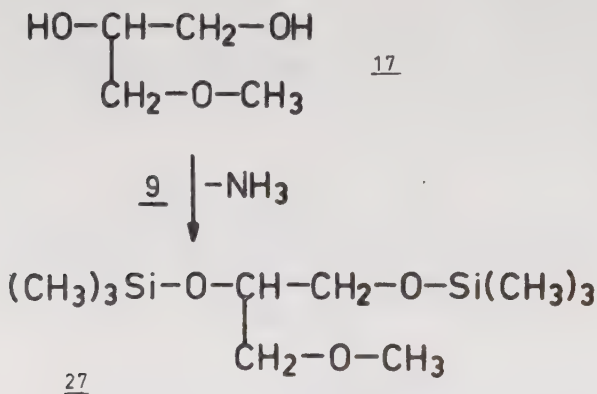
**R = Alkoxy,
Aryloxy**

zu synthetisieren, um sie später gegebenenfalls auf ihre pharmakologische Wirkung hin genau zu untersuchen.

Als erstes Produkt sollte in diesem Zusammenhang das 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(methoxy)methyl]-3.6-dioxa-

2.7-disila-octan (27) mit Hilfe der Methode der Silylierung dargestellt werden.

Hierzu setzten wir 3-Methoxy-1.2-propandiol (17)⁶⁸ mit dem doppelten Mol-Äquivalent Hexamethyldisilazan (9) in abs. Benzol um.



Nach beendeter Reaktion und sich anschließender Aufarbeitung konnten wir 27 als farblose, leichtbewegliche und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 86-88°C / 12 Torr mit einer Ausbeute von 63,5 % isolieren.

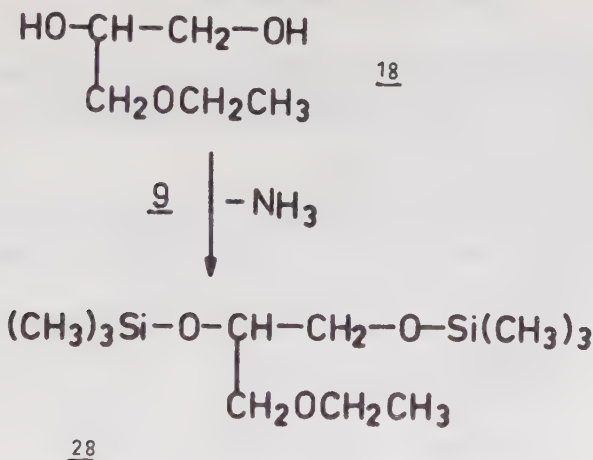
Die Elementaranalyse und eine massenspektrometrische Untersuchung ergaben die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Si}_2$.

Der Strukturvorschlag 27 konnte durch ^1H -NMR- und IR-spektroskopische Studien bestätigt werden.

2.2.5 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(ethoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (28)

Sodann wurde die Synthese des 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(ethoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (28) begonnen.

Wir setzten 3-Ethoxy-1.2-propandiol (18) mit Hexamethyldisilazan (9)



zum 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(ethoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (28) um.

28 konnten wir als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 94-95°C / 12 Torr isolieren, wobei die Ausbeute ca. 70% betrug.

Aus der Elementaranalyse, wie auch aus dem Massen-

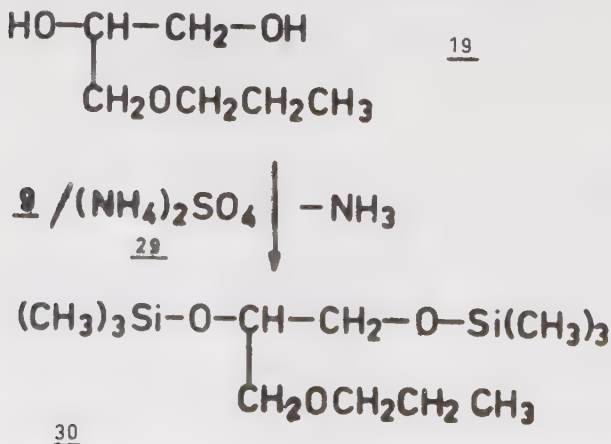
spektrum, ließ sich die Summenformel $C_{11}H_{28}O_3Si_2$ er-
rechnen.

Der Strukturvorschlag 28 wurde durch 1H -NMR- und
IR- spektroskopische Daten erhärtet.

2.2.6 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(n-propoxy)methyl]-
3.6-dioxa-2.7-disila-octan (30)

Als nächstes wurde die Darstellung von 2.2.7.7-Tetra-
methyl-4-[(n-propoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disi-
la-octan (30) begonnen.

Hierzu ließ man 3-n-Propoxy-1.2-propandiol (19) mit
Hexamethyldisilazan (9) unter Verwendung von Ammonium-
sulfat (29) als Katalysator reagieren.



30 konnte nach der Aufarbeitung mit dem Siedepunkt 110-111°C / 15 Torr isoliert werden. Die Ausbeute lag bei 51,4%.

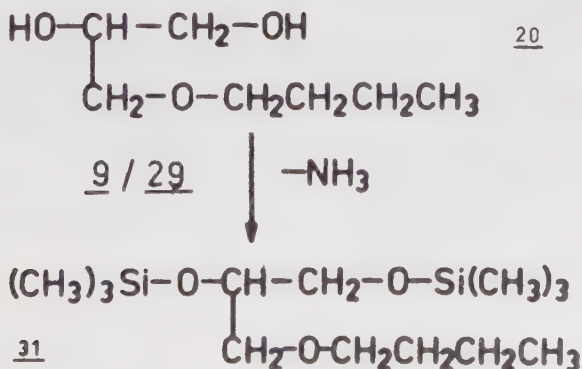
Die Summenformel $C_{12}H_{30}O_3Si_2$ ergab sich aus einer massenspektrometrischen Untersuchung und aus der Elementaranalyse.

Die 1H -NMR- und die IR- Spektroskopie bestätigten die Struktur von 30.

2.2.7 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(n-butoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (31)

Zur Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(n-butoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (31) wurde als erste Stufe 3- n-Butoxy -1.2-propandiol (20) synthetisiert.

Es schloß sich die Umsetzung von 20 mit Hexamethyl-



disilazan (9) an, wobei Ammoniumsulfat (29) als Katalysator gewählt wurde.

31 ließ sich als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 136-138°C / 20 Torr isolieren.

Aus der Elementaranalyse und aus dem Massenspektrum wurde die Summenformel $C_{13}H_{32}O_3Si_2$ ermittelt.

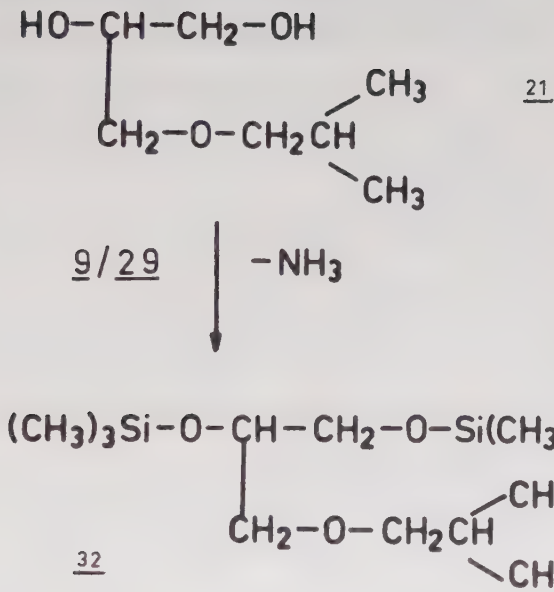
Der Strukturvorschlag 31 konnte durch die 1H -NMR- und IR- spektroskopischen Daten bestätigt werden.

2.2.8 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(iso-butoxy)methyl]-
3.6-dioxa-2.7-disila-octan (32)

Es schloß sich nun die Synthese des 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(iso-butoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (32) an.

Ausgehend von 3-iso-Butoxy -1.2-propandiol (21) führten wir die Silylierung mit Hexamethyldisilazan (9) durch.

Auch in diesem Fall entschlossen wir uns, Ammoniumsulfat (29) als Katalysator hinzuzufügen, so daß sich folgender Reaktionsablauf ergab:



Wir isolierten 32 in 81% -iger Ausbeute mit dem Siedepunkt $112-113^\circ\text{C}$ / 15 Torr als farblose leichtbewegliche Flüssigkeit.

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum ergaben die Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}_2$.

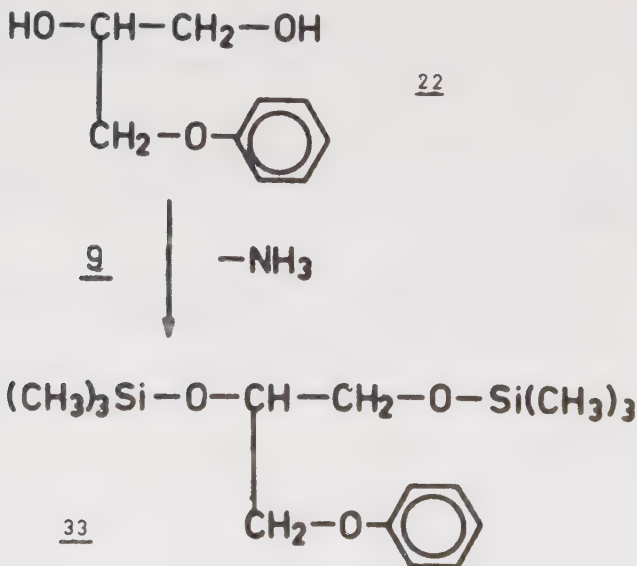
Die Struktur von 32 ließ sich ^1H -NMR- und IR- spektroskopisch beweisen.

2.2.9 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(phenoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (33)

Weiterhin wurde mit der Synthese des 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(phenoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (33) begonnen.

Im ersten Schritt erfolgte die Darstellung von 3-Phenoxy -1.2-propandiol (22)⁶⁹).

Es schloß sich die Umsetzung des 3-Phenoxy-1.2-propandiol (22) mit Hexamethyldisilazan (9) zum 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(phenoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (33) an.



Nach beendeter Reaktion erfolgte die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, die eine Isolierung von 33 ermöglichte. 33 ist eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 168-169°C / 20 Torr.

Aus der Elementaranalyse und aus dem Massenspektrum ließ sich als Summenformel $C_{15}H_{28}O_3Si_2$ ermitteln.

¹H-NMR- und IR- Spektroskopie vermochten den Strukturvorschlag 33 zu bestätigen.

2.2.10 2.2.7.7-Tetramethyl-5.6-bis[(ethoxy)carbonyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (35)

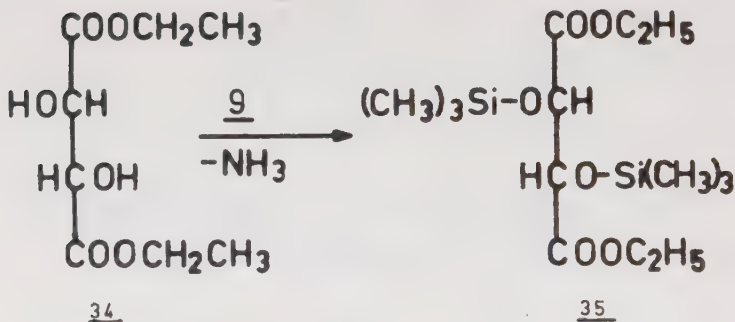
Es lag nun nahe, auch einmal zu überprüfen, inwieweit die Silylierung mit Hexamethyldisilazan (9) bei einer sterisch gehinderten Ausgangsverbindung vonstatten geht. Als Testobjekt sollte uns L-2,3-Dihydroxy-butandicarbonsäurediethylester (34) dienen.

Den Ester 34 konnte man sehr leicht mit Hilfe der üblichen azeotropen Veresterung⁷⁰⁾, ausgehend von der entsprechenden Dicarbonsäure und Ethanol, dar-

stellen.

So konnte 34 mühelos mit einer Ausbeute von 65% mit dem Siedepunkt 138°C / 4 Torr erhalten werden.

34 wurde dann sofort mit Hexamethyldisilazan (9) direkt zur Reaktion gebracht, die anfänglich ein wenig exotherm verlief. Auf einen Katalysator konnte in diesem Fall verzichtet werden.

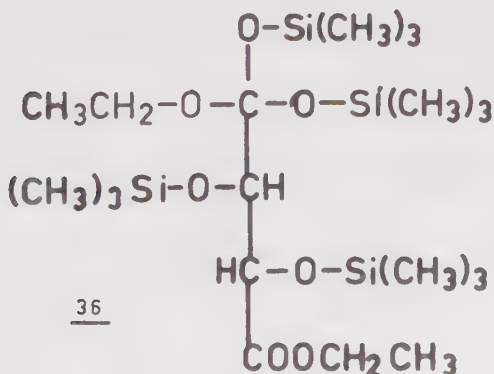


Diese Umsetzung ergab 35 mit einem Siedepunkt von $148\text{--}149^{\circ}\text{C}$ / 14 Torr als farblose, leichtbewegliche, aber andererseits gegenüber Luftfeuchtigkeit sehr empfindliche Flüssigkeit, die der Beschreibung von W. Henglein et al.⁷¹⁾ entsprach.

Die Darstellung von 35 mit Hilfe von Hexamethyldisilazan (9) als Silylierungsreagens vermag in eindrucksvoller Weise zu dokumentieren, wie universell dieses Reagens ist, da bei den - gegenüber den anderen Umsetzungen unveränderten - Reaktionsbedingungen die gute Ausbeute von 78,5% erzielt werden konnte, obwohl beim Ausgangsprodukt 34 eine starke sterische Abschirmung durch die beiden Carboxylgruppen vorlag.

Aus der Elementaranalyse wie auch aus dem Massenspektrum ergab sich als Summenformel $C_{14}H_{30}O_6Si_2$. Die Struktur von 35 wurde mit Hilfe der 1H -NMR- und der IR- Spektroskopie bewiesen.

Eine anschließende kombinierte gaschromatographische und massenspektrometrische Untersuchung von 35 ergab, daß sich 35 offensichtlich thermisch im Einspritzblock des Gaschromatographen zum Bis(trimethylsilyl)-ethyl-orthoester 36 umlagert.



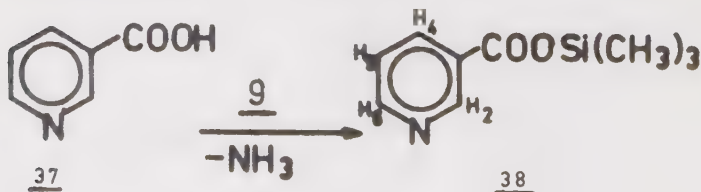
2.2.11 Nicotinsäure-trimethylsilyl-ester (38)

Nachdem nun bislang mehrheitlich Diole in die entsprechenden Organyloxy-methyl-silane durch 9 überführt worden sind, so lag es auf der Hand, auch einmal eine Carbonsäure zu einem Carbonsäure-trimethylsilyl-ester mit Hilfe der Methode der Silylierung umzusetzen.

Es war daher naheliegend, die biologisch sehr wichtige und außerordentlich häufig auftretende Nicotinsäure (37)⁷²⁾ zum entsprechenden Nicotinsäure-trimethylsilyl-ester (38) reagieren zu lassen. Gegebenenfalls sollte sich später eine Untersuchung der biologischen Aktivität anschließen.

Allein schon vom präparativ - chemischen Standpunkt war die Synthese von 38 eine Herausforderung, da es bislang noch nicht gelungen war, 38 in Substanz zu isolieren und zu identifizieren.

Bei der Darstellung des Nicotinsäure-trimethylsilyl-esters (38) setzten wir die Nicotinsäure (37) direkt mit Hexamethyldisilazan (9) in wenig abs. Toluol als Lösungsmittel um,



wobei zu bemerken wäre, daß die Reaktion recht rasch vor sich ging, was an dem rasanten Verschwinden des Bodensatzes, der aus Nicotinsäure (37) bestand, abzulesen war.

Nicotinsäure-trimethylsilyl-ester (38) konnte als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 118°C / 16 Torr isoliert werden, wobei die Ausbeute 98% betrug.

Erwähnt werden muß die außerordentliche Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit, die zu einer spontanen Hydrolyse unter Freisetzung von 37 führte.

Sowohl die Elementaranalyse wie auch eine massenspektrometrische Untersuchung von 38 bestätigten die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Si}$.

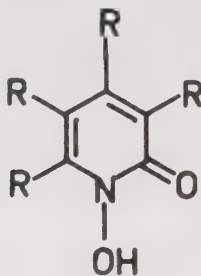
Das ^1H -NMR- Spektrum sicherte die Struktur von 38.

2.2.12 3-Cyan-1.4-dimethyl-6-(trimethylsiloxy)-pyridon-(2) (41)

Bei unseren Untersuchungen bezüglich der universalen Verwendbarkeit von Hexamethyldisilazan (9)

wollten wir auch einmal ein Phenol silylieren, wobei uns ein heterocyclisches Phenol als besonders adäquat erschien, da bekanntermaßen eine Vielzahl biologisch aktiver Substanzen heterocyclische Grundgerüste besitzen^{+) .}

Eine interessante Anregung erhielten wir in diesem Zusammenhang durch ein Patent der Fa. Hoechst AG⁷³⁾, das eine Reihe von substituierten 1-Hydroxy-2-pyridonen (39) beschrieb,



39

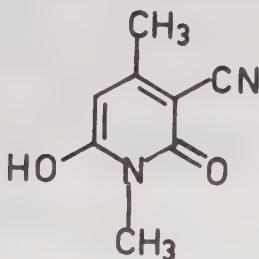
bei denen die Reste R = H, -alkyl, -cyclo-alkyl, -CN, -NO₂, -C₆H₅SO₂-, u.v.a.m. sein können. Fernerhin ist von 39 und seinen Derivaten eine antiseborrhoische⁺⁺⁾

^{+) z.B. die Nicotinsäure (37)}

⁺⁺⁾ Seborrhoe: "Anlagemäßig bedingte, gesteigerte u. krankhaft veränderte Talgdrüsenabsonderung"⁷⁴⁾

Wirkung beschrieben⁷³⁾ .

Äußerst sinnvoll war es daher unserer Meinung nach, auf Grund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu 39 , das 3-Cyan-6-hydroxy-1.4-dimethyl-pyridon-(2) (40)



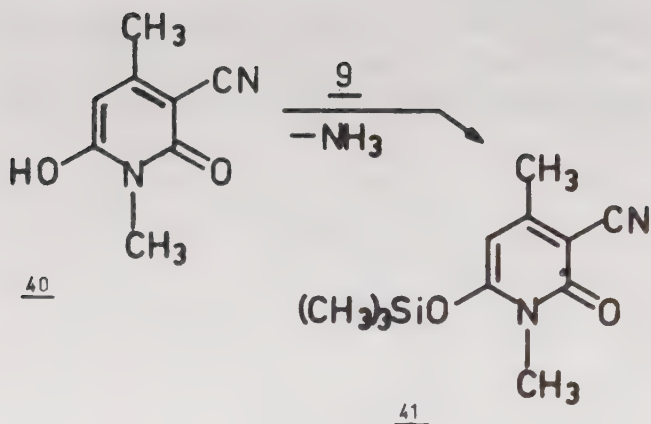
40

in das entsprechende 3-Cyan-1.4-dimethyl-6-(trimethylsiloxy)-pyridon-(2) (41) zu überführen.

Abgesehen vom bereits skizzierten chemischen Aspekt war unser Augenmerk bezüglich einer potentiellen pharmakologischen Wirkung auf 41 gerichtet unter dem Gesichtspunkt "bio-availability" ⁺⁾ .

Bei der Darstellung von 41 gingen wir so vor, daß wir 40 (als Rohprodukt, das mit ca. 30% NaCl verunreinigt war) direkt mit Hexamethyldisilazan (9)

+) "Bio-Nutzbarkeit (s. Einl. , s. Kap.2.2.15)



umsetzten. Es zeigte sich an Hand dieser Reaktion sehr deutlich, daß die Silylierung mit 9 sowohl bei einem heterocyclischen Phenol der Struktur 40 als auch bei einem, wie in diesem Falle vorliegenden, Rohprodukt durchaus befriedigende Ergebnisse zu vollbringen vermag.

41 wurde nach eingehender Aufarbeitung und mehrmaligem Umkristallisieren aus abs. Benzol als weisser kristalliner Feststoff, der sich bei ca. 265°C , ohne vorher zu schmelzen, zu zersetzen begann, isoliert. Erschwerend für weitere Untersuchungen erwies sich

die enorme Hydrolyseempfindlichkeit sowie die nicht minder starke elektrostatische Aufladung des Produktes 41.

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum ergaben die Summenformel $C_{11}H_{16}N_2O_2Si$.

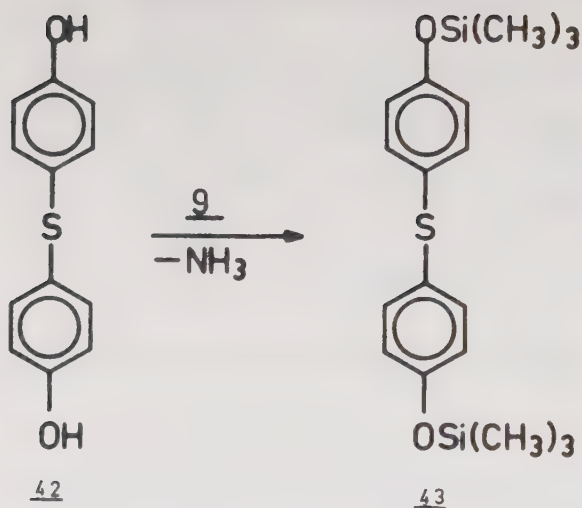
Die Struktur von 41 wurde durch 1H -NMR- und IR-Spektren bestätigt.

2.2.13 4.4'-Bis(trimethylsiloxy)-diphenyl-sulfid (43)

Auf Grund unserer bisherigen positiven Ergebnisse wollten wir im folgenden die Darstellung von 4.4'-Bis(trimethylsiloxy)-diphenyl-sulfid (43) realisieren.

Hierbei gingen wir vom 4.4'-Thiodiphenol (42)⁺ aus und setzten es mit Hexamethyldisilazan (9) direkt um, wobei wir erwartungsgemäß zum 4.4'-Bis(trimethylsiloxy)-diphenyl-sulfid (43) gelangten.

+) Geschenksendung der Fa. Crown Zellerbach,
Camas, Wa. 98607, USA



Die Reaktion verlief sehr glatt. Nach der Aufarbeitung konnte 43 mittels einer fraktionierten Destillation in 81% -iger Ausbeute mit dem Siedepunkt $120^\circ\text{C} / 0,01 \text{ Torr}$ isoliert werden.

Das Massenspektrum und die Elementaranalyse sicherten die Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{SSi}_2$.

Bezüglich des ^1H -NMR- Spektrums in Abb.1 wäre anzumerken, daß es, genauso wie das IR- Spektrum, mit der Struktur 43 im Einklang steht.

Betrachtet man das ^1H -NMR-Spektrum (Abb.1), so erkennt man im Bereich der aromatischen Protonen ein A B -System, das bei der Struktur von 43 auch zu erwarten ist. Hierbei bilden die vier Phenylprotonen, die dem Schwefel benachbart sind, den A-Teil in Form eines Dubletts bei $\tau = 2,77$ ppm, $J = 9$ Hz ; die vier aromatischen Protonen, die dem Sauerstoff benachbart sind, stellen den B- Teil dar, der sich bei $\tau = 3,25$ ppm als Dublett ($J=9$ Hz) findet. Das Ergebnis steht mit den Erwartungen im Einklang, da die Elektronegativität am Sauerstoff durch den starken +I -Effekt der Trimethylsilylgruppe entscheidend gemindert wird. Die Protonen der Trimethylsilylgruppe treten als Singulett bei $\tau = 9,75$ ppm auf.

Es wurde bei der Synthese von 43 natürlich der Aspekt der potentiellen pharmakologischen Aktivität nicht außer acht gelassen. Das Ausgangsprodukt 4.4'- Thiodiphenol (42) weist ein breites Spektrum an biologischer Wirksamkeit auf, wie Veröffentlichungen in den letzten Jahrzehnten zeigen. So besitzt 42 in gewissem Umfang fungicide^{75,76)}, insecticide⁷⁶⁻⁷⁸⁾, pesticide⁷⁹⁻⁸¹⁾, bactericide^{77,82-84)} und biocide⁷⁶⁻⁷⁸⁾ Eigenschaften. Dann

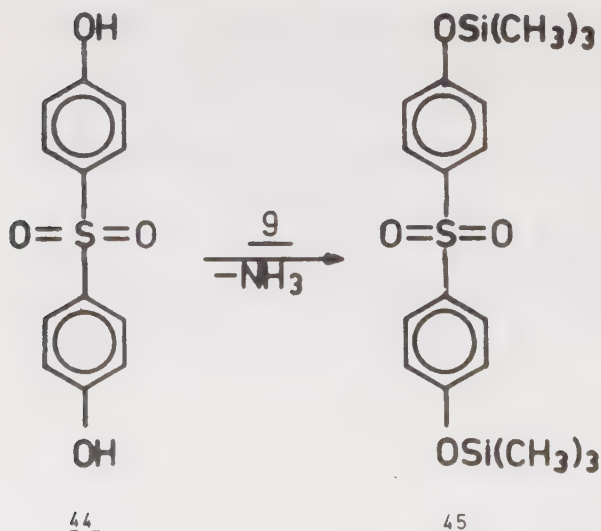
sei auch noch auf die lipidsenkende Wirkung⁸⁵⁾ von 42 erwähnt.

Ausgangspunkt einer noch zu erstellenden Untersuchung der biologischen Aktivität soll sein, in welchem Umfang eine Verringerung oder Verstärkung der oben erwähnten Eigenschaften durch die Silylierung eingetreten ist.

2.2.14 4.4'-Bis(trimethylsiloxy)-diphenyl-sulfon (45)

Es lag nun auf der Hand, auch das 4.4'-Bis(trimethylsiloxy)-diphenyl-sulfon (45) zu synthetisieren.

Ausgehend vom 4.4'-Sulfonyldiphenol (44), gingen wir



bei der Darstellung von 45 so vor, daß wir 44⁺) mit Hexamethyldisilazan (9) direkt umsetzten. Die Reaktion verlief erwartungsgemäß.

Nach der Aufarbeitung konnte 45 in Form von weißen feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen mit dem Schmelzpunkt 90°C isoliert werden, wobei die Ausbeute 91,6% betrug.

Die Elementaranalyse wie auch das Massenspektrum vermochten die Summenformel $C_{18}H_{26}O_4SSi_2$ zu erhärten.

Das 1H -NMR- Spektrum, ebenso wie das IR- Spektrum, bestätigte den Strukturvorschlag 45 .

Analysiert man das 1H -NMR- Spektrum (Abb.2), so erkennt man sofort, daß die aromatischen Protonen der beiden Phenylkerne ein A B -System darstellen.

Die vier der Sulfonylgruppe benachbarten Phenylprotonen sind der A -Teil und bilden ein Dublett bei $\tau=2,17$ ppm, $J= 9$ Hz ; die vier aromatischen Protonen in unmittelbarer Nähe des Sauerstoffs stellen den B -Teil bei $\tau= 3,12$ ppm in Form eines Dubletts ($J=9$ Hz) dar. Vergleicht man das 1H -NMR- Spektrum von 45 mit dem des 4.4'-Bis(trimethylsiloxo)-diphenyl-sulfid (43), so erkennt man auf den ersten Blick sofort, daß er-

+) Geschenksendung der Fa. Crown Zellerbach,
Camas, Wa.98607, USA

wartungsgemäß die Protonen des A -Teils bei 45 gegenüber denen von 43 zu tieferem Feld (von $\tau = 2,77$ ppm bei 43 zu $\tau = 2,17$ ppm bei 45) verschoben sind, was natürlich auf den stärkeren -I -Effekt der Sulfonylgruppe im Vergleich zur Sulfidgruppe (in 43) zurückzuführen ist.

Die Methylprotonen der Trimethylsilylgruppe treten als Singulett bei $\tau = 9,75$ ppm gleichermaßen wie in 43 auf.

Bezüglich der biologischen Aktivität des Ausgangsproduktes 44 wäre anzumerken, daß es bactericide Eigenschaften⁸⁶⁻⁸⁸) wie auch fungicide⁷⁵) aufweist.

Polymere von 44 mit Phosphorsäure- und Thio-phosphorsäure-estern besitzen pesticide^{77,78}) wie auch parasiticide⁸¹) Eigenschaften.

Eine spätere noch zu erstellende Untersuchung soll dann darüber Aufschluß geben, inwieweit durch die Silylierung Veränderungen in der biologischen Aktivität eingetreten sind.

Auf der folgenden Seite sind die ^1H -NMR- Spektren von 43 und 45 gegenübergestellt.

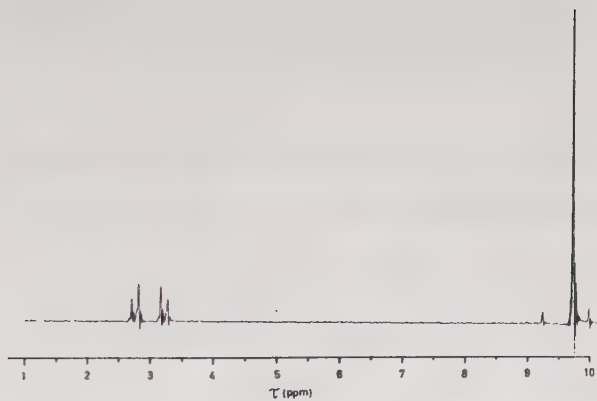


Abb. 1 : 80 MHz-NMR-Spektrum von 43 (CDCl_3)

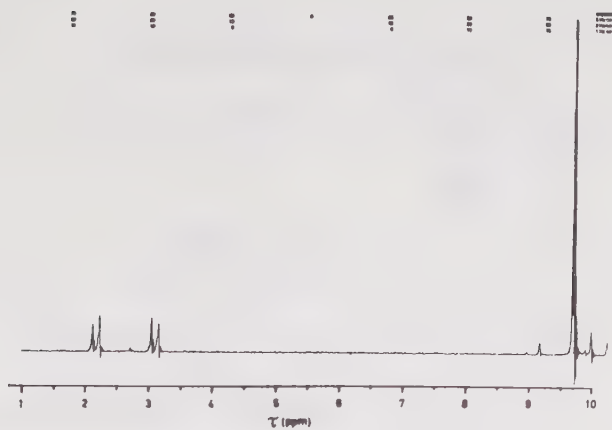
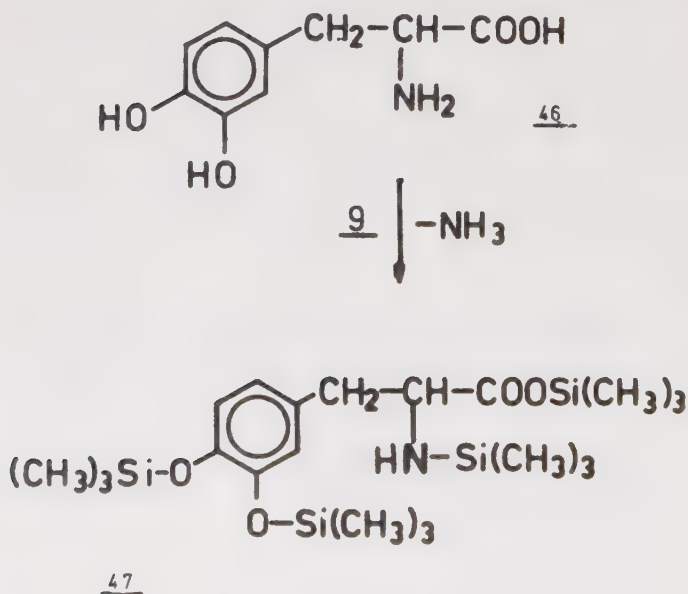


Abb. 2 : 80 MHz-NMR-Spektrum von 45 (CDCl_3)

2.2.15 N-Trimethylsilyl-β-[3.4-bis(trimethylsiloxy)-phenyl]-α-alanin-trimethylsilyl-ester (47)

Abschließend sollte nun noch untersucht werden, ob die Silylierung mit Hexamethyldisilazan (9) auch bei einem Ausgangsprodukt wie L-β-(3.4-Dihydroxy-phenyl)-α-alanin (L-DOPA) (46) möglich ist. L-DOPA (46) weist zwei phenolische Hydroxylgruppen, eine Amino- und eine Carboxylgruppe auf, die prinzipiell für eine Silylierung in Frage kämen. Wir setzten daher 46 mit 9 um, ohne ein Lösungsmittel zu verwenden.



46⁺⁾ reagierte recht rasch mit 9 zu 47. Durch Destillation vermochten wir 47 als farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 103°C / 0,003 Torr in 47% -iger Ausbeute zu isolieren. 47 ist eine enorm hydrolyseempfindliche Substanz - schon wenige Tropfen Ethanol waren in der Lage, eine spontane hydrolytische Zersetzung zu induzieren.

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum ergaben die Summenformel $C_{21}H_{43}NO_4Si_4$.

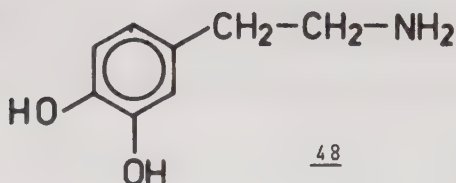
Die Struktur von 47 konnte durch die 1H -NMR- Spektroskopie bewiesen werden.

Aber auch unter dem pharmakologischen Aspekt ist 47 recht interessant. Schon seit langem ist bekannt, daß L-DOPA (46) als Pharmakon gegen die Parkinson'sche Krankheit⁺⁺⁾ wirkt⁹⁰⁾ . Hierbei wird L-DOPA (46) oral appliziert; im Körper findet dann eine Decarboxylierung zum 3.4-Dihydroxy-

+) Fa. E. Merck, Darmstadt

++) Parkinson'sche Krankheit (paralysis agitans) :
" Schüttellähmung " 89)

phenyl-ethyl-amin (Dopamin) (48) statt, wie Untersuchungen ergaben.

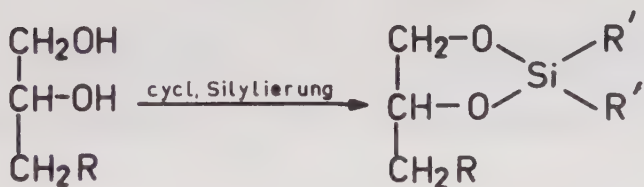


was durch die DOPA- Decarboxylase bewirkt wird ⁹¹⁾. Eine pharmakologische Untersuchung, die bislang noch nicht abgeschlossen ist, soll nun Aufschluß darüber geben, ob 47 gegenüber 46 eine erhöhte "bio-availability"⁺⁾ im menschlichen Körper aufweist.

+) "bio-availability" (engl.) : "Bio- Nutzbarkeit" , d. h. eine direktere, bessere pharmakologische Wirkung eines Pharmakons am Wirkungsort (hier: das Gehirn), die durch einen direkteren Transport des Pharmakons zum Wirkungsort mit weniger Nebenreaktionen zustande kommt.

2.3 Die cyclisierende Silylierung

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit wurde versucht, mit Hilfe der cyclisierenden Silylierung cyclische Organyl-organyloxy-silane



R=Halogen,
Organyloxy

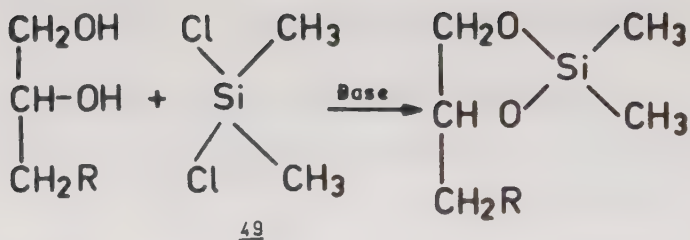
R=Halogen,
Organyloxy

R'=Methyl

zu synthetisieren.

Für diese Reaktion boten sich eine Reihe von Alternativen an. Die einfachste Möglichkeit ist die Umsetzung mit einem Dihalogeno-diorganyl-silan, wie z.B. das Dichlor-dimethyl-silan (49), unter Zuhilfenahme einer

Base.

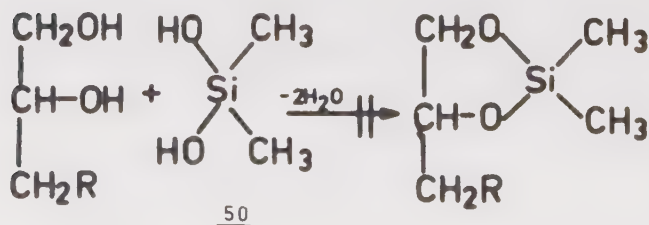


R=Halogen,
Organyloxy

R=Halogen,
Organyloxy

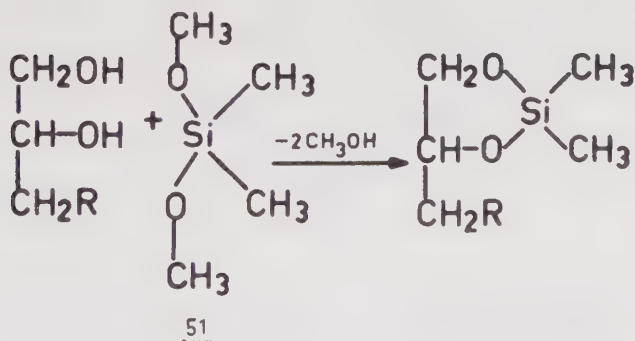
Es zeigte sich jedoch im Falle R=Br, J , daß mit der Reaktion eine Halogenabspaltung in größerem Ausmaß einherging, die diesen Reaktionsweg nicht vernünftig erscheinen ließ.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Umsetzung mit einem Dihydroxy-diorganylsilan, beispielsweise mit dem Dimethylsilandiol (50), gewesen,



doch wies schon S.W. Kantor⁹²⁾ bei der Darstellung von 50 darauf hin, daß selbst minimale Säure- oder Alkalispuren schon eine Polymerisation zu initiieren vermögen, so daß auch dieser Weg letztlich nicht sinnvoll war.

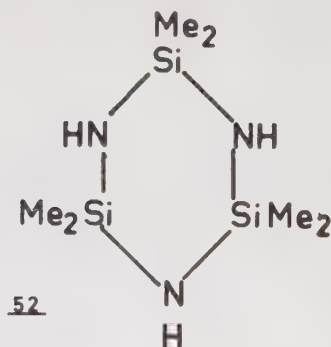
Weiterhin wäre noch eine Möglichkeit interessant gewesen, die M.G. Voronkov⁹³⁾ in Erweiterung einer früheren Publikation⁹⁴⁾ aufzeigte, nämlich die Umsetzung mit Hilfe eines "präparativen Umweges" unter Verwendung eines Dialkoxy-diorganylsilans wie das Dimethoxydimethylsilan (51)⁹⁵⁾.



Da Voronkov jedoch in der gleichen Veröffentlichung⁹³⁾

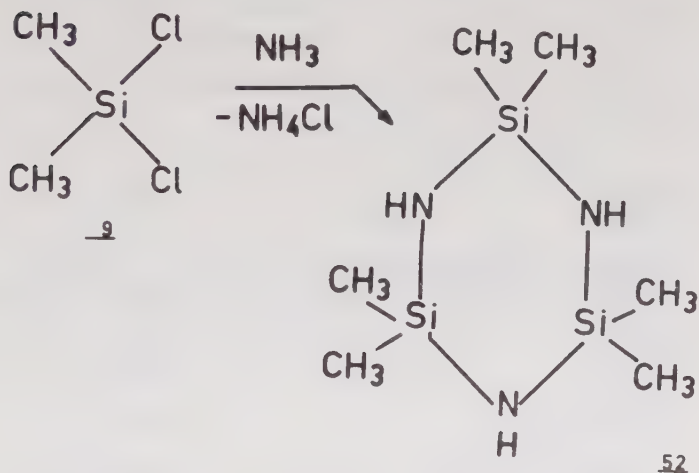
sehr eindringlich darauf aufmerksam machte, daß bei dieser Methode ein sehr hoher Prozentsatz an Polymerisaten (bis zu 50 %) auftritt, mußte auch von dieser Variante von vornherein Abstand genommen werden.

In Anlehnung an Kapitel 2.2 bot sich daher an, die Umsetzung mit einem cyclischen Silazan in Angriff zu nehmen, wobei wir uns für das Hexamethylcyclotrisilazan⁹⁶⁾ (52) entschieden,



um auf diese Weise zu den cyclischen Organyl-organyl-oxy-silanen zu gelangen. Die Verwendung kaum polarer Lösungsmittel sowie eine geschickte Wahl der Reaktionstemperatur ermöglichten es, diese Synthese mit guten Ausbeuten durchzuführen, wobei sich 52 als universell verwendbar erwies.

Die Darstellung von Hexamethylcyclotrisilazan (52) erfolgte durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von Dichlordimethylsilan (49) in abs. Benzol.

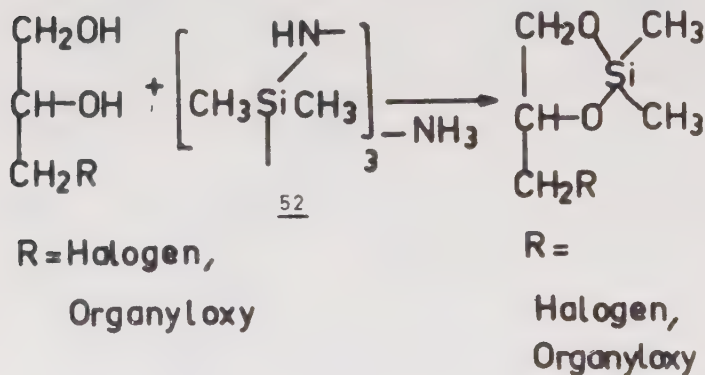


Nach der Aufarbeitung konnte 52 destillativ erhalten werden.

Im folgenden seien nun an Hand zahlreicher Beispiele unschätzbare Vorteile des Reagens 52 bei der cyclisierenden Silylierung an Hand eines breiten Spektrums so zugänglicher Verbindungen ausführlich diskutiert.

2.3.1 Die cyclisierende Silylierung von 3-Halogen- und 3-Organyl-1,2-propandiol

Zunächst begannen wir, 3-Halogen- (23, 25) und 3-Organyl-1,2-propandiole (17 - 22) in die entsprechenden 2,2-Dimethyl-4-(halogenmethyl)-(53, 54) und die 2,2-Dimethyl-4-(organylmethyl)-1,3-dioxo-2-sila-cyclopentane (55 - 60)



mit Hilfe der cyclisierenden Silylierung unter Verwendung von Hexamethylcyclotrisilazan (52) zu überführen.

Es zeigte sich sehr schnell, daß die Verwendung von Hexamethylcyclotrisilazan (52) nur Vorteile aufwies,

da im Gegensatz zu den Reagentien 49 - 51 keine Nebenreaktion oder Polymerisation auftrat und weiterhin hohe Ausbeuten bei einer recht problemlosen Aufarbeitung zu erzielen waren.

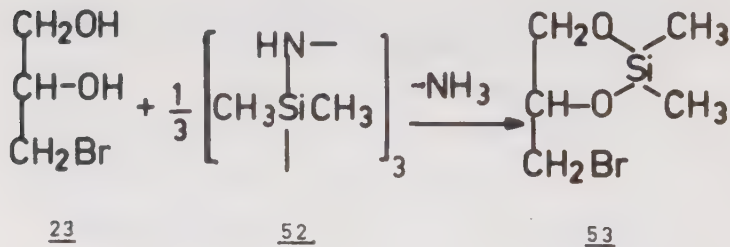
Summarisch lassen sich die positiven Eigenschaften von Hexamethylcyclotrisilazan (52) als Reagens für die cyclisierende Silylierung folgendermaßen angeben:

- a) die Reaktion verläuft ohne störende Nebenreaktionen oder gar Polymerisate selektiv zur gewünschten Organosiliciumverbindung;
- b) eine universale Reaktivität, so daß eine Vielzahl von Diolen umgesetzt werden können;
- c) relativ geringer präparativer Aufwand bei andererseits excellenten Ausbeuten;
- d) einfache Darstellbarkeit von 52 .

Als Quintessenz läßt sich sagen, daß die herausragenden Eigenschaften der Reaktion es ermöglichen, eine großtechnische Anlage zu konzipieren, die kommerziellen Gesichtspunkten Rechnung trägt, wie später noch ausführlich diskutiert wird.

2.3.2 2.2-Dimethyl-4-(brommethyl)-1.3-dioxa-2-sila-
cyclopentan (53)

Als erstes Produkt der cyclischen Organyl-organyl-
oxy-silane synthetisierten wir das 2.2-Dimethyl-4-
(brommethyl)-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (53) .
Ausgehend vom 3-Brom-1.2-propandiol (23) , führten
wir die Umsetzung zu 53 so durch, daß wir 23 mit
Hexamethylcyclotrisilazan (52) in abs. Benzol als



Lösungsmittel reagieren ließen, wobei die Umsetzung
anfänglich leicht exotherm verlief.

Nach der Aufarbeitung konnte 53 als farblose, visko-
se Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 106-108°C / 14 Torr

isoliert werden.

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum sicherten die Summenformel $C_5H_{11}BrO_2Si$.

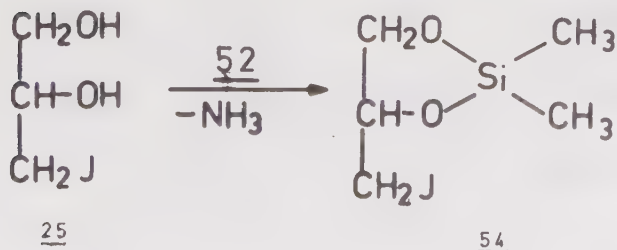
Die Struktur von 53 konnte durch das 1H -NMR- Spektrum und das IR- Spektrum bewiesen werden.

2.3.3 2.2-Dimethyl-4-(iodmethyl)-1.3-dioxa-2-silacyclopentan (54)

Daraufhin wurde mit der Synthese des 2.2-Dimethyl-4-(iodmethyl)-1.3-dioxa-2-silacyclopentan (54) begonnen.

Im ersten Schritt stellten wir das 3-Iod-1.2-propandiol (25) gemäß A.F. Rosenthal & R.P. Geyer⁶⁷⁾ (s. Kap. 2.2.3) her.

Im zweiten Schritt setzten wir 25 mit Hexamethylcyclotrisilazan (52)



zu 54 um. Nach der Aufarbeitung konnte 54 mit einer Ausbeute von 51,2% als hochviskose, leicht rot gefärbte Flüssigkeit mit dem Siedepunkt $117^{\circ}\text{C} / 13$ Torr erhalten werden. 54 mußte lichtgeschützt aufbewahrt werden, da bei direkter Sonneneinstrahlung sich die Rotfärbung verstärkte.

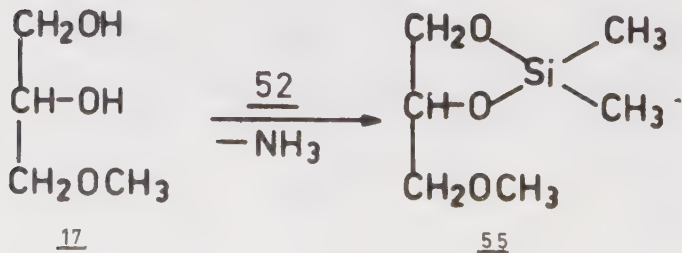
Die Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{IO}_2\text{Si}$ errechnete sich aus der Elementaranalyse und aus dem Massenspektrum.

Der Strukturvorschlag 54 stand mit dem ^1H -NMR-Spektrum in Einklang.

2.3.4 2.2-Dimethyl-4-[(methoxy)methyl]-1,3-dioxan-2-sila-cyclopentan (55)

Es schloß sich nun die Synthese des 2.2-Dimethyl-4-[(methoxy)methyl]-1,3-dioxan-2-sila-cyclopentan (55) an.

Wir gingen dabei vom 3-Methoxy-1,2-propandiol (17)



aus und führten die Umsetzung von 17 mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) zu 55 in abs. Benzol als Lösungsmittel durch.

55 ist eine farblose, viskose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 93-94°C / 13 Torr .

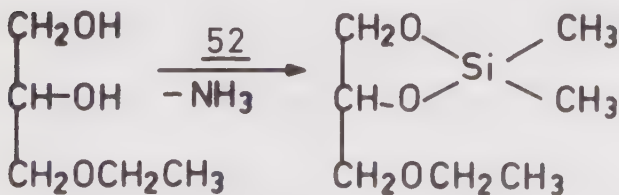
Die Elementaranalyse und das Massenspektrum bestätigten die Summenformel $C_6H_{14}O_3Si$.

Die ^1H -NMR- und die IR- Spektroskopie bewiesen die Struktur von 55 .

2.3.5 2,2-Dimethyl-4-[(ethoxy)methyl]-1,3-diox-
2-sila-cyclopentan (56)

Weiterhin erschien es uns sinnvoll, das 2.2-Dimethyl-4-[(ethoxy)methyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (56) darzustellen.

Es wurde daher 3-Ethoxy-1.2-propandiol (18) mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) zur Reaktion gebracht, die anfänglich einen leicht exothermen Charakter aufwies.



Nach der Aufarbeitung konnte 56 als farblose, viskose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 105°C / 15 Torr erhalten werden. Die Ausbeute war mit 63% wiederum sehr zufriedenstellend.

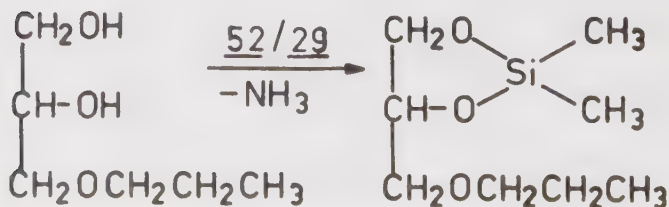
Die massenspektrometrische Untersuchung wie auch die Elementaranalyse vermochten für 56 als Summenformel $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$ zu sichern.

Der Strukturvorschlag 56 stand mit den ^1H -NMR- und IR- spektroskopischen Daten im Einklang.

2.3.6 2.2-Dimethyl-4-[(n-propoxy)methyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (57)

Nun versuchten wir, das 2.2-Dimethyl-4-[(n-propoxy)methyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (57) zu synthetisieren.

Wir führten die Umsetzung von 3-n-Propoxy-1.2-propan-diol(19) mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) unter Verwendung von Ammoniumsulfat (29) als Katalysator



durch, wobei wir direkt zu 57 gelangen konnten.

57 wurde destillativ als farblose, viskose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 110-111°C / 13 Torr isoliert.

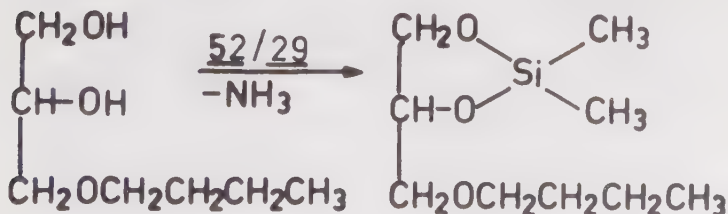
Die Summenformel $C_8H_{18}O_3Si$ konnte durch die Elementaranalyse und das Massenspektrum bestätigt werden.

Die Struktur von 57 wurde mit Hilfe der 1H -NMR- und der IR- Spektroskopie bewiesen.

2.3.7 2.2-Dimethyl-4-[(n-butoxy)methyl]-1.3-dioxo-2-sila-cyclopentan (58)

Daraufhin nahmen wir die Synthese von 2.2-Dimethyl-4-[(n-butoxy)methyl]-1.3-dioxo-2-sila-cyclopentan (58) in Angriff, bei der wir vom 3-n-Butoxy-1.2-propandiol (20) ausgehen wollten.

20 setzten wir mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) unter Verwendung von Ammoniumsulfat (29) als Kata-



lysator um und gelangten so zu 58, das sich nach der Aufarbeitung als farblose, viskose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 118-120°C / 14 Torr destillativ gewinnen ließ.

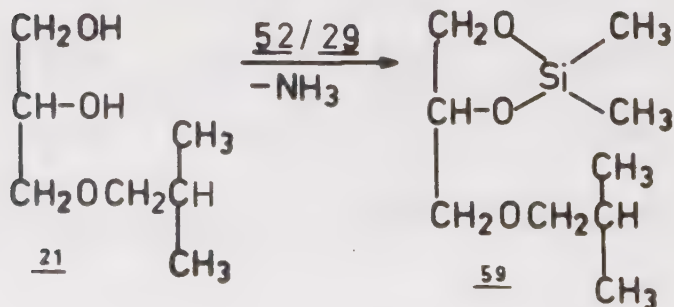
Die Elementaranalyse und das Massenspektrum sicherten die Summenformel $C_9H_{20}O_3Si$.

¹H-NMR- und IR- Spektroskopie vermochten den Strukturvorschlag 58 zu bestätigen.

2.3.8 2.2-Dimethyl-4-[(iso-butoxy)methyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (59)

Interessant erschien es uns auch, als Isomeres von 58 nun das 2.2-Dimethyl-4-[(iso-butoxy)methyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (59) zu synthetisieren, was unter dem Gesichtspunkt späterer Untersuchungen an Wichtigkeit bezüglich struktureller Fragen gewinnen kann.

Wir nahmen als Ausgangsverbindung das 3-iso-But-



oxy-1.2-propandiol (21) und setzten es mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) unter Zuhilfenahme von Ammoniumsulfat (29) als Katalysator zu 59 um. 59 ist eine farblose, viskose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt $117-118^{\circ}\text{C}$ / 14 Torr.

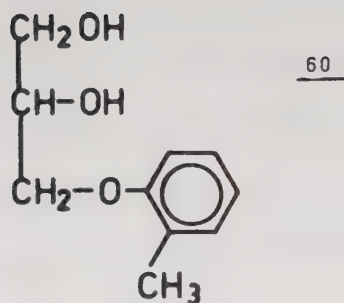
Die Elementaranalyse und das Massenspektrum ergaben die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}$.

Das ^1H -NMR- und das IR- Spektrum standen mit der Struktur 59 im Einklang.

2.3.9 2.2-Dimethyl-4-[(phenoxy)methyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (62)

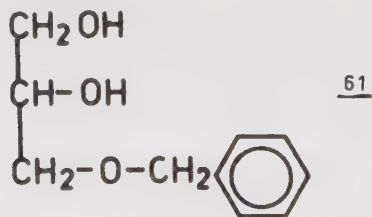
Abschließend sollte nun in dieser Reihe das 2.2-Dimethyl-4-[(phenoxy)methyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (62) synthetisiert werden, ausgehend vom 3-Phenoxy-1.2-propandiol (22).

Der pharmakologische Gesichtspunkt stand bei der Darstellung von 62 in ganz beträchtlichem Ausmaß Pate. Wie schon erwähnt (s. Kap. 2.1) zeigt das 2.2-Dimethyl-4-[(benzyloxy)methyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (5) eine gewisse pharmakologische Wirkung⁴⁷⁾. Weiterhin ist aber auch schon lange bekannt, daß das 3-(o-Tolyloxy)-



1.2-propandiol (60) eine spasmolytische Wirkung⁺) aufweist, so daß es als Pharmakon ⁺⁺) appliziert wird.

Da ähnliche Ergebnisse bislang aber weder vom 3-Benzoyloxy-1.2-propandiol (61)

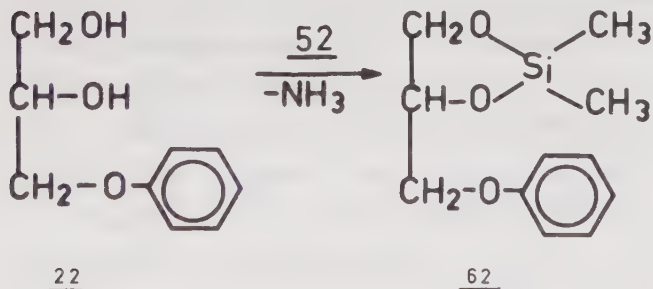


⁺) spasmolytisch : "krampflösend" ⁹⁷⁾

⁺⁺) Synonym : "Mephenesin" (gemäß WHO); viele Handelsnamen sind bekannt ^{98,99)},

noch vom 3-Phenoxy-1.2-propandiol (22) bekannt wurden, wollten wir auf Grund des ermutigenden Ergebnisses ⁴⁷⁾ bei 5 das 2.2-Dimethyl-4-[(phenoxy)methyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (62) synthetisieren.

Zuerst stellten wir gemäß T.S. Wheeler & F.G. Willson ⁶⁹⁾ das 3-Phenoxy-1.2-propandiol (22) dar und setzten es sogleich mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) um



und erhielten 62 in 77% -iger Ausbeute als farblose, hochviskose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 164-166°C / 12 Torr . 62 erstarrte nach wenigen Tagen und zeigte den Schmelzpunkt 98,3°C .

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum sicherten die Summenformel $C_{11}H_{16}O_3Si$.

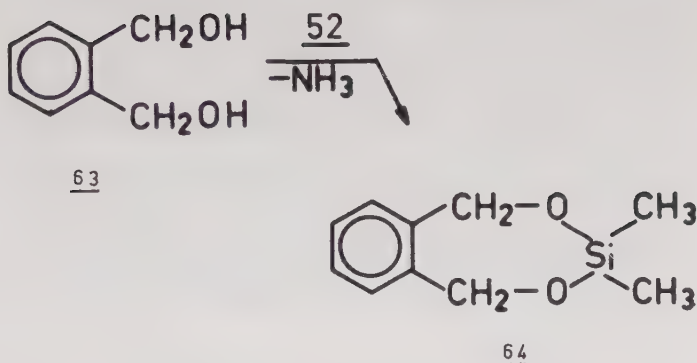
Die Struktur von 62 ließ sich durch 1H -NMR- und IR-Spektren beweisen.

2.3.10 3,3-Dimethyl-1.2.4.5-tetrahydro-2.4-dioxo-3H-3-benzosilepin (64)

Nachdem wir nun eine Reihe fünfgliedriger Ringe dargestellt haben, wollten wir versuchen, das neue, bisher unbekannte, siebengliedrige Ringsystem der in 3-Stellung substituierten 1.2.4.5-Tetrahydro-2.4-dioxa-3H-3-benzosilepine zu synthetisieren.

Bislang waren nur die 3H-3-Benzosilepine¹⁰⁰⁻¹⁰⁴⁾, die entsprechenden Kohlenstoff-Analoga, bekannt, die seit dem Ende der sechziger Jahre wiederholt durch L. Birkofer et al. hergestellt worden waren. Als Ausgangsprodukt erschien uns 2-(Hydroxymethyl)-benzylalkohol (63)¹⁰⁵⁾ vorzüglich geeignet.

Auf Grund unserer bisherigen erfolgreichen Ergebnisse bei der cyclisierenden Silylierung mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) führten wir die Umsetzung von 63 mit 52 durch



und gelangten wie erwartet zum 3,3-Dimethyl-1.2.4.5-tetrahydro-2.4-dioxa-3H-3-benzosilepin (64). Der Reaktionsverlauf wies keine Besonderheiten auf.

Nach der Aufarbeitung konnte 64 als farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 113°C / 12 Torr isoliert werden.

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum bestätigten die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}$.

Der Strukturvorschlag 64 konnte ^1H -NMR- und IR-spektroskopisch gesichert werden.

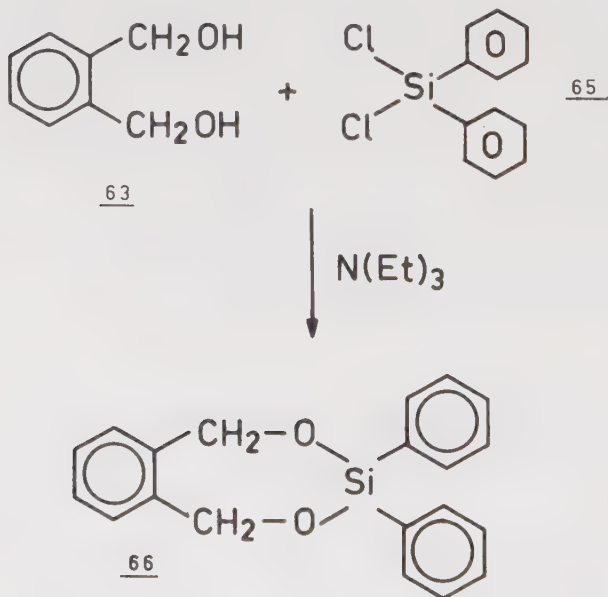
2.3.11 3,3-Diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-2.4-dioxa-3H-3-benzosilepin (66)

Auf Grund des Erfolges, 64 zu synthetisieren, wollten wir im nächsten Schritt die Darstellung des

3.3-Diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-2.4-dioxa-3H-3-benzosilepin (66) .

Ausgehend vom 2-(Hydroxymethyl)-benzylalkohol (63) sollte 66 mit Hilfe der cyclisierenden Silylierung dargestellt werden. Als Reagens hatten wir Dichlordiphenylsilan (65) ausersehen, da die oben gemachten Einschränkungen für Silylierungsreaktionen im vorliegenden Fall der Darstellung von 66 aus 63 nicht zutreffen.

Die Umsetzung von 63 mit Dichlordiphenylsilan (65) erfolgte unter Zusatz von Triethylamin als Base und ergab das 3.3-Diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-2.4-



dioxo-3H-3-benzosilepin (66) in befriedigender Ausbeute.

Man konnte 66 in Form weißer, glänzender Kristalle mit dem Festpunkt $130,6^{\circ}\text{C}$ isolieren. 66 wurde in abs. Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

Die Elementaranalyse und das Massenspektrum ergaben die Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$.

Die ^1H -NMR- und die IR- Spektroskopie bestätigten den Strukturvorschlag 66 .

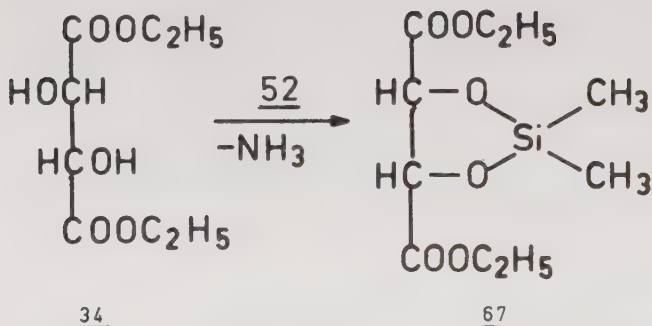
2.3.12 2.2-Dimethyl-4.5-bis[(ethoxy)carbonyl]-1.3-dioxo-2-sila-cyclopentan (67)

Ein sehr wichtiger Punkt im Zusammenhang mit der cyclisierenden Silylierung erschien uns die Beantwortung der Frage, inwieweit unser Silylierungsreagens 52 in der Lage ist, auch mit sterisch gehinderten Ausgangsverbindungen zu reagieren.

Wir hofften, daß uns hierbei L -2.3-Dihydroxybutandicarbonsäure-diethylester (34) behilflich sein könnte.

Wir stellten 34 dar und wagten die Umsetzung von Hexamethylcyclotrisilazan (52) mit 34 , wobei

anfänglich eine leicht exotherme Reaktion zu bemerken war



und erhielten so 67.

Nach der Aufarbeitung konnte man 67 als farblose, äußerst hochviskose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 54-56°C / 0,005 Torr in 51% -iger Ausbeute isolieren. Die Viskosität von 67 übertraf alle bisher gemachten Beobachtungen, da sich 67 wie ein "Glas" (im chemischen Sinne) verhielt. 67 war derart viskos, daß nicht einmal ein heftiges Schütteln des Kolbens den Inhalt in eine noch so geringe Bewegung zu versetzen vermochten.

Aus der Elementaranalyse wie auch aus dem Massenspektrum errechnete sich $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Si}$ als Summenformel.

Das ^1H -NMR- Spektrum sicherte die Struktur von 67 .

Daß 67 mit Hilfe der Methode der cyclisierenden Silylierung synthetisiert werden konnte, ist als ein großer Erfolg anzusehen, da 34 eine durch die beiden Estergruppen sterisch stark abgeschirmte Verbindung ist, bei der die Reaktivität der beiden Hydroxylgruppierungen entscheidend herabgesetzt ist.

2.3.13 [Bis-(2-(N,N,N-trimethylammonium)-ethoxy)-dimethyl-silan]-dichlorid (69)

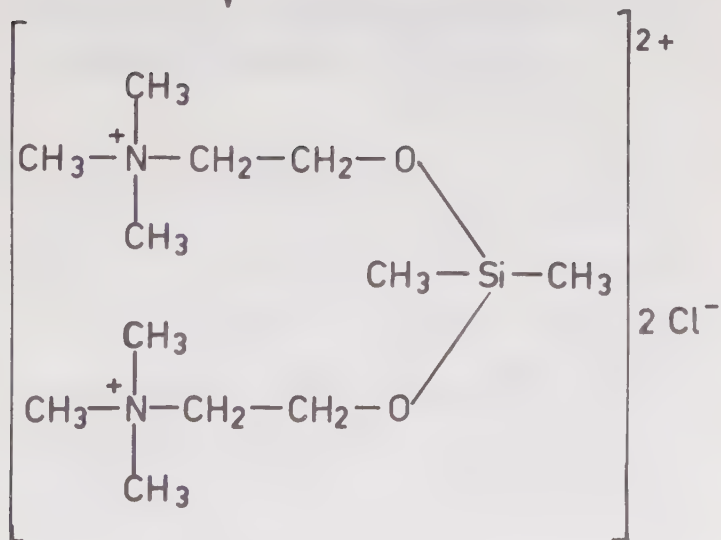
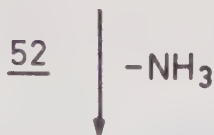
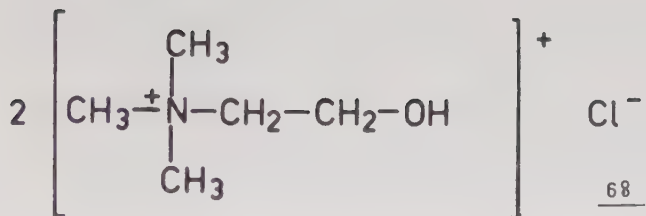
Nachdem sich nun gezeigt hatte, daß Hexamethylcyclotrisilazan (52) durchaus geeignet ist, cyclisierende Silylierungen zu bewerkstelligen, die man wohl gemeinhin ohne Übertreibung als schwierig bezeichnen kann, wollten wir obendrein einmal untersuchen, ob 52 mit gleichem Erfolg eine Dimerisierung mit 2 Mol eines linearen, aber voluminös substituierten Alkohols stattfinden läßt (als eine Art "Quasi-Cyclisierung").

Als Testobjekt für unsere Betrachtung sollte das Cholinchlorid (68) ⁺) dienen, das seit langem schon als Hepatotherapeuticum (Leberheilmittel) ^{66,106,107)} wegen seiner lipotropen Wirkung⁺⁺⁾ Verwendung findet. Somit war ein weiterer Aspekt natürlich dergestalt, bei einer möglichen späteren pharmakologischen Untersuchung zu überprüfen, ob die therapeutische Wirkung von 68 auch in dem siliciumhaltigen Produkt 69 weiterhin vorhanden ist, und wenn ja, in welchem Ausmaß (Verstärkung oder Abnahme). Sehr erschwerend bei der Synthese erwies sich, daß sich nicht nur das Endprodukt hydrolyseempfindlich, sondern auch schon die Ausgangsverbindung Cholinchlorid (68) außerordentlich hygroskopisch verhielt.

Allen Widrigkeiten zum Trotz wagten wir die Synthese zu 69, indem wir 68 direkt mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) umsetzten.

+) systemat. Bezeichnung gemäß der IUPAC- Nomenklatur: "(2-Hydroxyethyl)-trimethylammoniumhydrochlorid"; 68 besitzt viele Synonyma und Handelsnamen ^{66,106,107)}

++) lipotrop: "Der Leberverfettung entgegenwirkend" ¹⁰⁸⁾.



Man konnte 69 in Form weißer Kristalle mit dem Festpunkt 141°C gewinnen.

69 erwies sich als in allerhöchstem Grade hydrolyseempfindlich, da schon der geringste Kontakt mit der Luft eine Hydrolyse zu induzieren vermochte.

Aus der Elementaranalyse und aus dem Massenspektrum errechnete sich die Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$.

Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigte die Struktur von 69.

2.3.14 2.2.18.18-Tetramethyl-1.3.17.19-tetroxa-
10.26-dithia-2.18-disila-[3.1.3.1]para-
cyclophan (70)

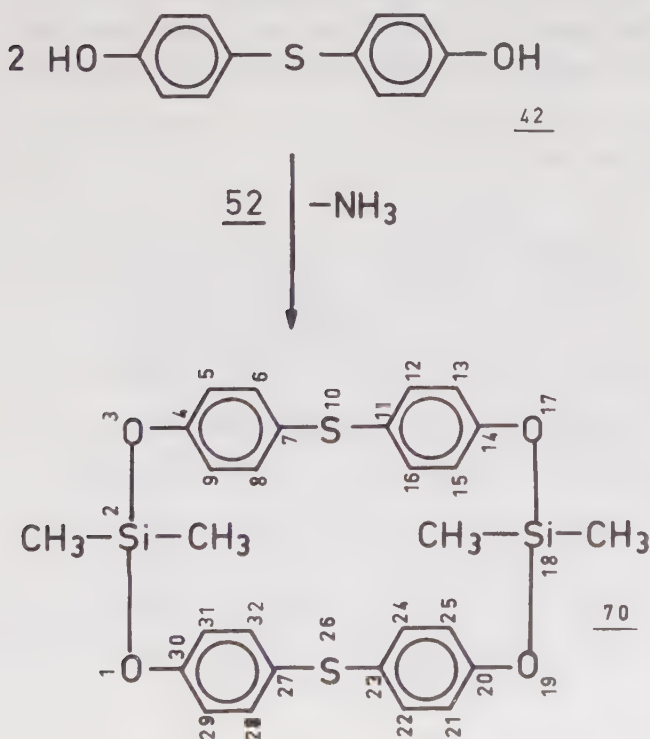
Basierend auf unseren bisherigen Erkenntnissen, wollten wir versuchen, mit Hilfe der Methode der Silylierung sowohl eine Cyclisierung als auch eine Dimerisierung in einem Reaktionsschritt zu realisieren.

Als Testverbindung wählten wir das 4.4'-Thiodiphenol (42), das wir mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) zum 2.2.18.18-Tetramethyl-1.3.17.19-tetroxa-10.26-dithia-2.18-disila-[3.1.3.1]paracyclophan

(70) , dessen Brücken ausschließlich aus Hetero-ato-
men bestehen, umsetzen wollten.

Wir waren anfangs sehr skeptisch, da bei dem bifunk-
tionellen 4,4'-Thiodiphenol (42) bislang viele li-
neare Polymerisate beschrieben worden waren - er-
wähnt seien in diesem Zusammenhang Polycarbonat-
polymere^{109,110)} sowie auch Phosphorsäureesterpo-
lymere¹¹¹⁾ .

Dennoch wagten wir die Umsetzung von 42 mit 52



und gelangten zum 2.2.18.18-Tetramethyl-1.3.17.19-tetroxa-10.26-dithia-2.18-disila-[3.1.3.1]paracyclophan (70)⁺).

Bei 70 handelt es sich um weißlich-gelbe, spröde Kristalle mit dem Festpunkt 115°C . Die Ausbeute betrug 94% .

Das Massenspektrum und die Elementaranalyse sicherten die Summenformel $C_{28}H_{28}O_4S_2Si_2$.

Bezüglich des 1H -NMR- Spektrums wäre anzumerken, daß es, ebenso wie das IR- Spektrum, der Struktur von 70 entsprach. Betrachtet man das 1H -NMR- Spektrum (Abb.3) sehr genau, so entdeckt man im Bereich der aromatischen Protonen ein A B -System, wie es auch bei der Struktur von 70 vermutet werden kann. Hierbei bilden die vier Phenylprotonen, die jeweils dem Schwefel benachbart sind, den A -Teil in Form eines Dubletts bei $\tau = 2,80$ ppm, $J = 9$ Hz; die vier Phenylprotonen, die jeweils dem Sauerstoff benachbart sind, stellen den B -Teil dar, der sich als Dublett bei $\tau = 3,18$ ppm, $J \approx 9$ Hz findet. Das Ergebnis steht mit den Erwartungen im Einklang, da die

+) Es wurde die von F. Vögtle & P. Neumann vorgeschlagene Cyclophan-Nomenklatur benutzt^{112,113)}

Elektronegativität des Sauerstoffs durch den +I -Effekt der Trimethylsilyl-Gruppierung entscheidend gemindert wird.

Die Protonen der Dimethylsilylgruppe treten als Singulett bei $\tau = 9,60$ ppm auf.

Mit Hilfe dieser Synthese konnte aufgezeigt werden, daß Hexamethylcyclotrisilazan (52) ein für den präparativ tätigen Chemiker sehr handliches Reagens ist. Es ermöglicht allen Bedenken zum Trotz maßgeschneiderte Synthesen bei entsprechender Wahl der Reaktionsbedingungen (s. Exp. Teil), da die Tendenz zur Bildung linearer Polymere vernachlässigbar gering ist.

2.3.15 2.2.18.18-Tetramethyl-1.3.17.19-tetroxa-
10.26-dithia-2.18-disila-[3.1.3.1] para-
cyclophan-bis-dioxid(10,10;26,26) (71)

Auf Grund der erfolgreichen Synthese des Paracyclophans 70 wollten wir weiterhin versuchen, das 4.4'-Sulfonyldiphenol (44) in das entsprechende 2.2.18.18-Tetramethyl-1.3.17.19-tetroxa-10.26-dithia-2.18-disila-[3.1.3.1]paracyclophan-bis-dioxid(10,

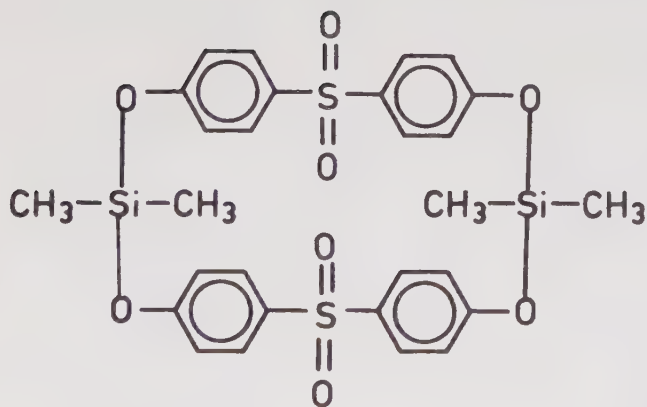
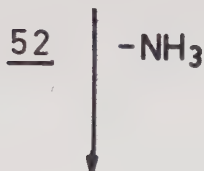
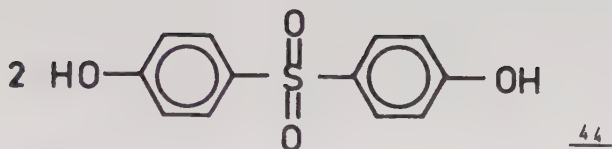
10;26,26) (71)⁺), ein weiteres Paracyclophan einer neuen Klasse, bei der die Brücken ausschließlich aus Hetero-atomen bestehen, zu überführen.

Bedenklich stimmte uns in diesem Zusammenhang die große Zahl an Veröffentlichungen und Patenten, die deutlich vor Augen führten, daß das 4.4'-Sulfonyldiphenol (44) als eine bifunktionelle Verbindung für lineare Polymerisate vorzüglich geeignet ist. Als Beispiele seien an dieser Stelle hitzebeständige Phenol-Formaldehyd-Harze mit 4.4'-Sulfonyldiphenol (44)¹¹⁴) sowie Fasern aus gemischten Terephthalsäure- / Isophthalsäureestern von 44¹¹⁵⁻¹¹⁸) angeführt.

Nichtsdestoweniger wurde die Umsetzung von 44 mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) unter den gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt wie bei der Darstellung von 70.

Auch in diesem Fall war die Reaktivität von 44 ausreichend groß, so daß auf die Verwendung von Ammoniumsulfat (29) als Katalysator verzichtet werden konnte.

+) Es wurde die von F. Vögtle & P. Neumann vorgeschlagene Cyclophan-Nomenklatur benutzt^{112,113}).



71

Die Reaktion verlief erwartungsgemäß. Nach der Aufarbeitung konnte 71 in Form von weißen, schillernden

Kristallen mit dem Schmelzpunkt $142,7^{\circ}\text{C}$ in 95% -iger Ausbeute isoliert werden.

Die Elementaranalyse wie auch das Massenspektrum sicherten die Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{S}_2\text{Si}_2$.

Das ^1H -NMR- Spektrum und ebenfalls das IR- Spektrum bestätigten den Strukturvorschlag 71 .

Analysiert man das ^1H -NMR- Spektrum, so stellen die aromatischen Protonen der Phenylkerne ein A B -System dar (s. Abb. 4) .

Die beiden Sätze von zweimal vier Protonen, die der Sulfonylgruppe benachbart sind, ergeben den A -Teil und bilden ein Dublett bei $\tau = 2,18$ ppm, $J = 9$ Hz; die zweimal je vier Phenylprotonen in unmittelbarer Nähe des Sauerstoffs stellen den B -Teil bei $\tau = 2,99$ ppm in Form eines Dubletts ($J = 9$ Hz) dar.

Vergleicht man das ^1H -NMR-Spektrum von 71 mit dem von 70 , so stellt man fest, daß erwartungsgemäß die Protonen des A -Teils bei 71 gegenüber denen in 70 zu niedrigerem Feld ($\tau = 2,80$ ppm bei 70 zu $\tau = 2,18$ ppm bei 71) verschoben sind, was natürlich auf den stärkeren -I -Effekt der Sulfonylgruppe im Vergleich zur Sulfidgruppe (in Ver-

bindung 70) zurückzuführen ist.

Die Protonen der Dimethylsilylgruppierung treten in 71 als Singulett bei $\tau = 9,60$ ppm auf.

Es folgen nun die ^1H -NMR- Spektren von 70 und 71 .

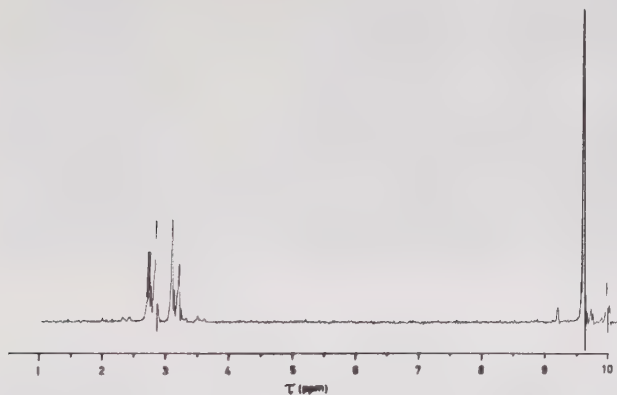


Abb. 3 : 80 MHz-NMR-Spektrum von 70 (CDCl_3)

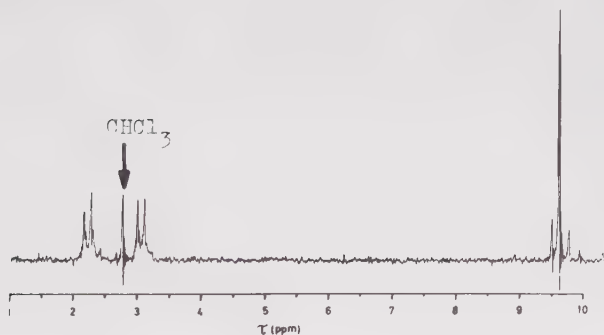


Abb. 4 : 80 MHz-NMR-Spektrum von 71 (CDCl_3)

Abschließend mußten wir noch eine Frage klären, nämlich, ob der Strukturvorschlag in der so gemachten Form die wahrscheinliche räumliche Anordnung von 71 darstellt.

Zur Lösung des Problems wurde ein "Dreiding - Molekülmodell " +) konstruiert, wobei sich zwei sinnvolle Anordnungen ergaben, die in folgenden Abbildungen dargestellt sind. Sie unterscheiden sich in der Anordnung der Methylgruppen am Silicium, was in der Rotation entlang der -O-Si-O- Achse seine Erklärung findet.

Abb. 5 zeigt 71 mit gleicher Konformation der Methylgruppen an den Siliciumatomen;

Abb. 6 zeigt 71 mit unterschiedlicher Konformation der Methylgruppen an den Siliciumatomen;

Abb. 7 zeigt den -O-Si-O- Teil von 71 mit gleicher Konformation der Methylgruppen an den Siliciumatomen;

Abb. 8 zeigt den -C-Si-O- Teil von 71 mit unterschiedlicher Konformation der Methylgruppen an den Siliciumatomen;

Abb. 9 zeigt 71 mit gleicher Konformation der Methylgruppen an den Siliciumatomen, mit den Van-der-Waals-Radien; Abb. 10 zeigt 71 mit unterschiedlicher Konformation der Methylgruppen, mit Van-der-Waals-Radii.

+) Fa. Büchi

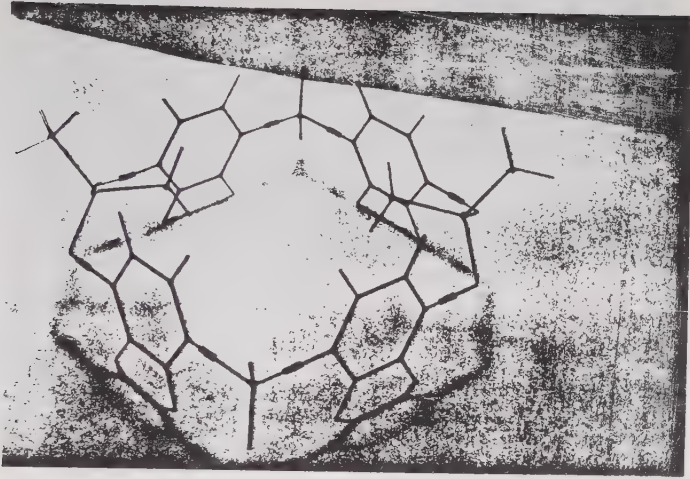


Abb. 5

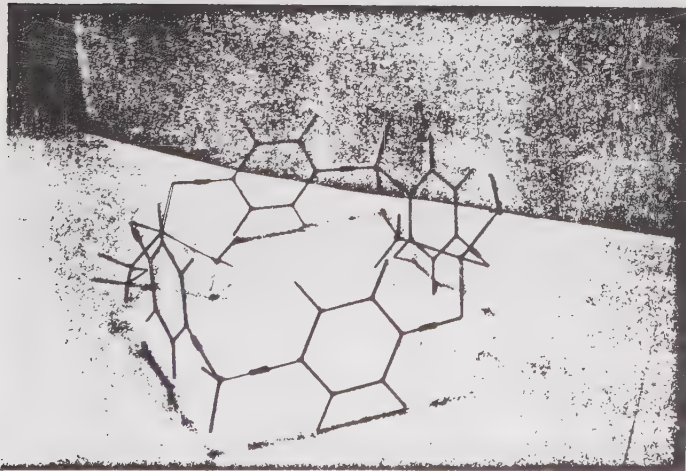


Abb. 6

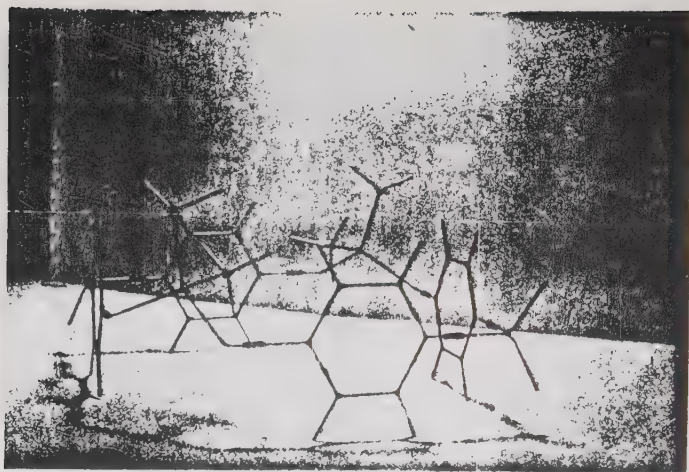


Abb. 2



Abb. 3

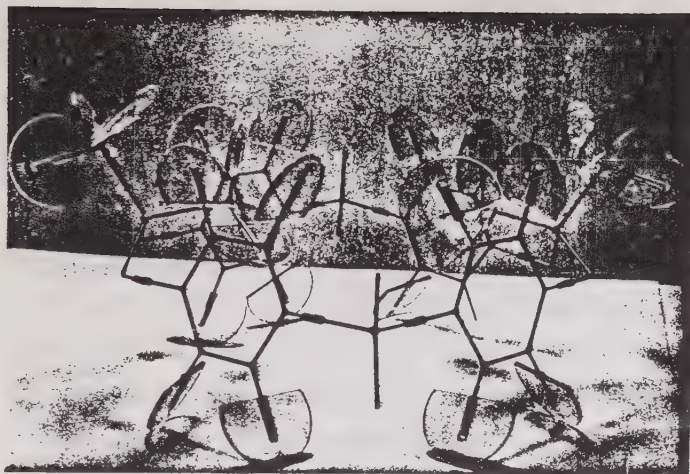


Abb. 9

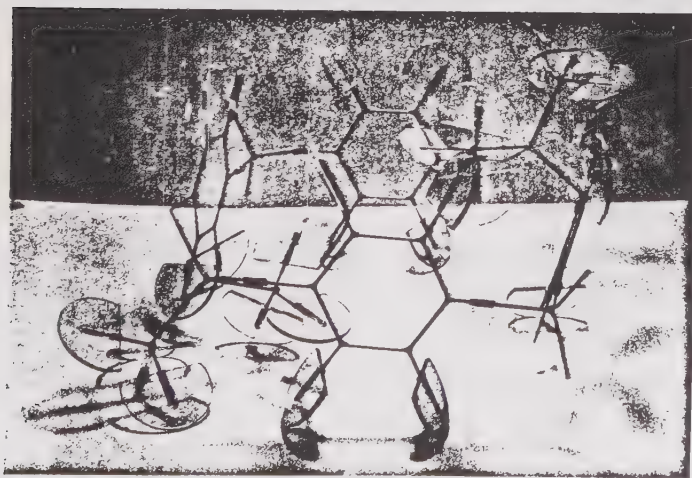


Abb. 10

2.4 Diskussion der Möglichkeiten für eine großtechnische Darstellung der beschriebenen Reaktionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Synthesen diskutiert, die auf Grund ihrer Universalität und Selektivität sowie auf Grund der guten Ausbeuten für eine großtechnische Produktion attraktiv wären. Im folgenden seien nun die Reaktionen kurz skizziert und diskutiert bezüglich ihrer technischen Verwertbarkeit. Den Abschluß bildet ein schematischer Ablaufplan für eine großtechnische Synthese.

a) Zuerst wäre die Synthese der 3-Alkoxy-1.2-propan-diole 17 - 21 , 61 durchaus im technischen Maßstab durchführbar. Diese Synthese (s. auch Exp. Teil) hat in den ersten beiden Reaktionsschritten lediglich den Überschuß an preiswertem Alkohol als Lösungsmittel.

Im nächsten Schritt hingegen, der quantitativen Ausfällung des bei der Umsetzung entstandenen Natriumchlorids, ist ein Äther/Petroläther-Gemisch sehr dienlich, da sich in dieser Lösungsmittel-Kombination nur die verwendeten Alkohole, das Diol 10 und das jeweilige Endprodukt lösen; die Abtrennung des Natriumchlorids erfolgt dann durch Filtration, da es unter diesen Bedingungen als unlöslicher Bodensatz anfällt.

Es schließen sich bei dem Filtrat die destillative Entfernung des Lösungsmittelgemisches an, gefolgt von der destillativen Reinigung des entstandenen 3-Alkoxy-1.2-propandiols.

Hierbei kann das Lösungsmittel bei einer kontinuierlichen Reaktionsweise wieder zur erneuten Natriumchloridabscheidung zurückgeführt werden. Die Reaktionsdauer nimmt bei der Herstellung der Alkoholate 11 - 15 und dem aus 61 in dieser Reihenfolge von ca. 1.5h bis ca. 4h zu; der 2. Schritt dauert etwa 1,5 h., so daß eine Prozeßsteuerung durchaus möglich ist. Bei größeren Ansätzen als (s.Exp. Teil) beschrieben sind Modifizierungen der Reaktionsdauer wohl unausweichlich.

Summarisch läßt sich somit sagen, daß diese Synthese ihre Stärke in einer excellenten Selektivität hat, und weiterhin besticht dieser Weg durch seine Kürze, seine preiswerten Ausgangsmaterialien und die guten Ausbeuten. Alle diese Vorteile zeichnen diesen Syntheseweg gegenüber den bisher gebräuchlichen Methoden zur Darstellung von 3-Alkoxy-1.2-propandiolen von J.C.Sowden & H.O.L.Fischer¹¹⁹⁾, die das 2.2-Dimethyl-4-(hydroxymethyl)-1.3-dioxolan zuerst mit Natrium, dann mit dem Alkylhalogenid reagieren ließen und unter Abspaltung der Schutzgruppe den Ether erhielten, aus;

W.J.Baumann & H.K.Mangold¹²⁰⁾, die 2.2-Dimethyl-4-(hydroxymethyl)-1.3-dioxolan zuerst mit Kaliumhydroxid, dann mit Alkylhalogenid versetzten und nach der Abspaltung der Schutzgruppe den Ether isolieren konnten, zeigten einen gleichfalls aufwendigen Weg auf.

b) Die Darstellung der verwendeten Silazane 9 und 52 erfolgt durch Einleiten von Ammoniak in eine benzolische Lösung der erforderlichen Chlor-methyl-silane 8 und 49 .

Nach beendeter Reaktion wird das entstandenen Ammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat destillativ aufgearbeitet.

Auf diese Weise wird das als Lösungsmittel verwendete Benzol zurückgewonnen und kann im Falle einer kontinuierlichen Reaktionsweise für einen erneuten Ansatz wiederverwendet werden.

Bei der vorgeschlagenen destillativen Trennung von Lösungsmittel und Silylierungsmittel erweist sich als Vorteil, daß das Silylierungsmittel stets die mit Abstand am höchsten siedende Fraktion darstellt.

c) Bei den Silylierungsreaktionen wäre anzumerken, daß lediglich Silylierungsmittel, Lösungsmittel (im Regelfall Benzol) und die zu silylierende Substanz - im richtigen Verhältnis miteinander gemischt - durch geschickte Wahl der jeweiligen Reaktionstemperatur unter Rühren erhitzt zu werden brauchen. Im Bedarfsfall wird ein Katalysator, im allgemeinen 29, hinzugesetzt.

Somit ergäbe sich diese Reihenfolge für die gesamte Reaktion:

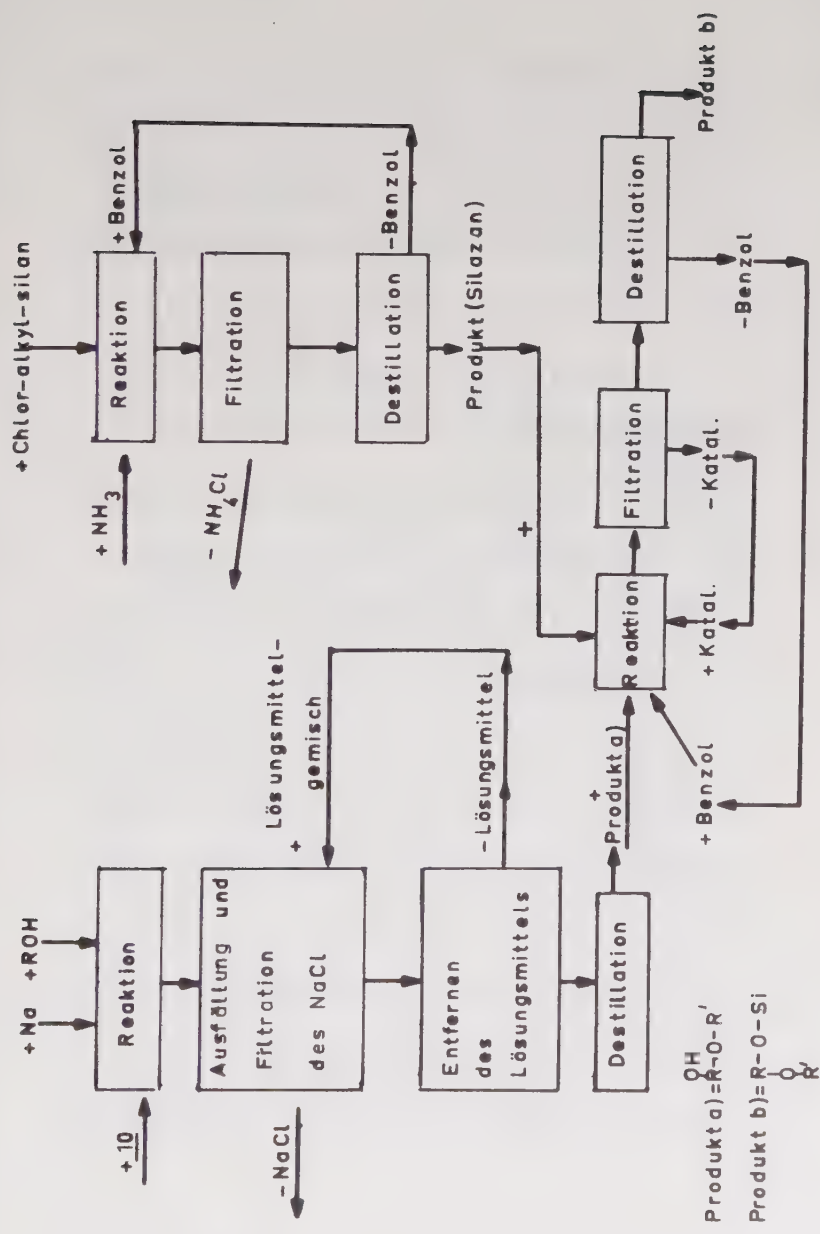
Erhitzen(genauer: eigentliche Reaktion) - Filtration(im Falle der Verwendung eines Katalysators) - destillative Entfernung des Lösungsmittels - Fraktionierung des entstandenen Produktes.

Auch hier wäre das Lösungsmittel wiederverwendbar. Bei den beschriebenen Ansätzen (s. Exp. Teil) dauerte die Reaktion durchweg kaum länger als 8h - als Endpunkt der Umsetzung wurde das Ende der Ammoniakentwicklung angesehen, die nach spätestens 8h beendet war.

Bei größeren Ansätzen dürfte sich die Reaktionsdauer erwartungsgemäß entsprechend verlängern.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß dieser Syntheseweg durch seine Kompaktheit, seine Selektivität und seinen geringen präparativen Aufwand - insbesondere im Abschnitt "Aufarbeitung" - überzeugt. Da diese soeben beschriebenen guten Eigenschaften aber mit den Grundvoraussetzungen für großtechnische Synthesen voll und ganz identisch sind, so dürfte wohl diese Methode als "großtechnisch verwertbar" bezeichnet werden. Ein weiterer Pluspunkt wäre noch in dem niedrigen Preis der für die Umsetzung erforderlichen Produkte zu sehen.

Abschließend sei noch der Reaktionsablauf schematisch skizziert, wobei unsere Erkenntnisse aus den Abschnitten a) bis d) eingehen.



3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe linearer und cyclischer Organyl-organyloxy-silane synthetisiert, bei denen eine pharmakologische Wirkung vermutet werden kann.

In Abkehr vom bislang praktizierten Prinzip der "Bio-Isosterie" war der Grundgedanke bei diesen Verbindungen, daß sie lipophile Eigenschaften aufweisen müssen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden lineare Organyl-organyloxy-silane, hauptsächlich Alkyl-alkoxy-silane, mit Hexamethyldisilazan (9) dargestellt.

Ausgehend von 3-Brom(23)- und 3-Iod-1.2-propandiol(25) und Hexamethyldisilazan (9) erhielten wir 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(brommethyl)(24)- und 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(iodmethyl)-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (26) .

Daraufhin erarbeiteten wir eine einfache Synthese um 3-Alkoxy-1.2-propandiole darzustellen, die wir nach erfolgreicher Reaktion sofort weiter umsetzen.

Auf diese Weise ließen sich aus 3-Methoxy-(17), 3-Ethoxy-(18)-, 3-n-Propoxy-(19), 3-n-Butoxy-(20), 3-iso-Butoxy-(21), 3-Phenoxy-1.2-propandiol (22) mit Hilfe von Hexamethyldisilazan (9) das 2.2.7.7-Tetra-

methyl-4-[(methoxy)methyl]-(27), 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(ethoxy)methyl]-(28), 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(n-propoxy)methyl]-(30), 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(n-butoxy)methyl]-(31), 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(iso-butoxy)methyl]-(32) und 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(phenoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (33) in recht guten Ausbeuten erhalten.

Um Aufschluß über sterische Hinderungen bei der Silylierung mit 9 zu erhalten, wurde L- 2.3-Dihydroxybutandicarbonsäurediethylester (34) in das entsprechende 2.2.7.7-Tetramethyl-5.6-bis[(ethoxy)carbonyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (35) überführt.

Weiterhin konnte, stellvertretend für Carbonsäuren, die biologisch wichtige Nicotinsäure (37) zum Nicotinsäure-trimethylsilyl-ester (38) mit Hilfe von 9 silyliert werden.

Im folgenden ließ sich unter Beweis stellen, daß sich auch heterocyclische Phenole mit 9 silylieren lassen, was durch die Darstellung von 3-Cyan-1.4-dimethyl-6-trimethylsiloxy-pyridon-(2) (41), ausgehend von 3-Cyan-6-hydroxy-1.4-dimethyl-pyridon-(2) (40), belegt werden konnte.

In diesem Zusammenhang gelang es uns auch, die beiden Diphenole, 4.4'-Thiodiphenol (42) und 4.4'-Sulfonyldiphenol (44) mit Hilfe von 9 in 4.4'-

Bis(trimethylsiloxy)-diphenyl-sulfid (43) und 4.4'-Bis(trimethylsiloxy)-diphenyl-sulfon (45) zu überführen.

Abschließend versuchten wir dann, L- 3.4-Dihydroxy-phenylalanin (L-DOPA) (46) mit 9 reagieren zu lassen. Wir erhielten erwartungsgemäß N-Trimethylsilyl-3.4-bis(trimethylsiloxy)-phenylalanin-trimethylsilyl-ester (47) .

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die cyclisierende Silylierung mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) untersucht, mit deren Hilfe es uns ermöglicht wurde, eine Reihe cyclischer Organyl-organyloxy-silane, hauptsächlich Alkyl-alkoxy-silane, zu synthetisieren.

Zuerst wurden mit 3-Brom-(23)- und 3-Iod-1.2-propandiol(25) unter Verwendung von 52 das 2.2-Dimethyl-4-(brommethyl)-(53) und das 2.2-Dimethyl-4-(iodmethyl)-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (54) hergestellt.

Es schloß sich dann, ausgehend vom 3-Methoxy-(17) , 3-Ethoxy-(18), 3-n-Propoxy-(19), 3-n-Butoxy-(20), 3-iso-Butoxy-(21), 3-Phenoxy-1.2-propandiol (22) und Hexamethylcyclotrisilazan (52), die Synthese

von 2.2-Dimethyl-4-[(methoxy)methyl]-(55), 2.2-Dimethyl-4-[(ethoxy)methyl]-(56), 2.2-Dimethyl-4-[(n-propoxy)methyl]-(57), 2.2-Dimethyl-4-[(n-butoxy)methyl]-(58), 2.2-Dimethyl-4-[(iso-butoxy)methyl]-(59), 2.2-Dimethyl-4-[(phenoxy)methyl]-1.3-dioxa-2-silacyclopentan (62) .

Weiterhin gelang es uns, durch Umsetzung von 2-(Hydroxymethyl)-benzylalkohol (63) mit 52 das 3.3-Dimethyl-1.2.4.5-tetrahydro-2.4-dioxa-3H-3-benzosil-epin (64) zu erhalten. Indem wir 63 mit Dichlordiphenylsilan (65) reagieren ließen, gewannen wir das 3.3-Diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-2.4-dioxa-3H-3-benzosil-epin (66) .

Um sterische Hinderungen bei der cyclisierenden Silylierung mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) zu erkunden, wurde L- 2.3-Dihydroxy-butandicarbonsäurediethylester (34) mit 52 umgesetzt und reagierte zum 2.2-Dimethyl-4.5-bis[(ethoxy)carbonyl]-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (67) .

Es erschien uns ferner sehr sinnvoll zu überprüfen, ob 52 mit einem voluminös substituierten einwertigen Alkohol unter Dimerisierung reagiert.

Die Tatsache, daß aus Cholinchlorid (68) das

[Bis-(2-(N,N,N-trimethylammonium)ethoxy)-dimethylsilan]-dichlorid (69) synthetisiert werden konnte, bestätigte unsere Annahmen.

Abschließend wollten wir die cyclisierende und die dimerisierende Silylierung mit Hexamethylcyclotrisilazan (52) in einem Reaktionsschritt kombinieren, um siliciumhaltige Hetera-paracyclophane zu erhalten.

Wir setzten dazu 4.4'-Thiodiphenol (42) und 4.4'-Sulfonyldiphenol (44) jeweils mit 52 um und konnten nach beendeter Reaktion das 2.2.18.18-Tetramethyl-1.3.17.19-tetroxa-10.26-dithia-2.18-disila-[3.1.3.1]paracyclophan (70) und fernerhin das 2.2.18.18-Tetramethyl-1.3.17.19-tetroxa-10.26-dithia-2.18-disila-[3.1.3.1]paracyclophan-bis-dioxid(10,10;26,26) (71) isolieren.

4. Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte der hier beschriebenen Verbindungen sind nicht korrigiert.

Die Schmelzpunkte wurden in dem Schmelzpunktapparat FP 1 der Fa. Mettler bestimmt.

Die mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Iod und Silicium erfolgte durch Verbrennungsanalyse in den Laboratorien der Firma Alfred Bernhardt, Elbach.

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

Kernresonanzspektren: Hochauflösungs- Kernresonanz-Spektrometer A-60A der Firma Varian und WP-80-CW der Firma Bruker.

Infrarotspektren: Perkin Elmer Spektrometer, Modell 521. Die Substanzen wurden als Film und als KBr-Einbettung untersucht.

Massenspektren: Massenspektrometer CH-5 der Firma Varian MAT, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett-Packard Modell 5750.

Bei allen Arbeiten mit empfindlichen Substanzen wurden nur absolute Lösungsmittel verwendet. Bevor eine Apparatur beschickt wurde, erfolgte ein gründliches Spülen mit trockenem Argon. Während der Umsetzung wie auch insbesondere bei allen Operationen, die sich nicht in abgeschlossenen Apparaturen durchführen ließen (z.B. Aufarbeitung), wurde die Schutzgasatmosphäre durch Überleiten eines starken Argonstromes aufrecht erhalten.

Darstellung von Hexamethyldisilazan (6)⁵⁵⁾

440g (4 Mol) frisch destilliertes Chlortrimethylsilan (5) wurden in 2 l abs. Benzol gelöst. Man leitete unter Rühren solange trockenes Ammoniak ein, bis keine exotherme Reaktion mehr feststellbar war (d.h. bis die Innentemperatur von selbst auf Raumtemperatur gesunken ist; nach ca. 8h). Man saugte mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß vom Niederschlag ab und wusch das entstandene Ammoniumchlorid mit abs. Benzol. Das Filtrat wurde über eine 60 cm lange

verspiegelte Füllkörperkolonne fraktioniert, wobei 6 mit dem Siedepunkt 125-126°C / 760 Torr n_D^{20} 1,4082 mit einer Ausbeute von 51,7% (166,8g) als klare, farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

Darstellung von Hexamethylcyclotrisilazan (38)⁶⁰⁾

330g (3 Mol) frisch destilliertes Dichlordimethylsilan (37) wurden in 2 l abs. Benzol gelöst. Man leitete unter Rühren solange trockenes Ammoniak ein, bis keine exotherme Reaktion mehr feststellbar war (d.h. bis die Innentemperatur von selbst auf Raumtemperatur gesunken ist; nach ca. 8h). Man saugte mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß vom Niederschlag ab und wusch das entstandene Ammoniumchlorid mit wenig abs. Benzol. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Dabei konnte 38 als klare, farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 79-80°C / 12 Torr, n_D^{20} 1,4449 mit einer Ausbeute von 122,6g (55,3%) isoliert werden.

Darstellung der 3-Alkoxy-1,2-propandiole 17 - 21

35g (1,5 Mol) Natrium wurden in Form kleiner Stücke vorgelegt. Unter Rühren ließ man nun 380 ml des betreffenden abs. Alkohols (der Überschuß diente als Lösungsmittel) zutropfen, wobei gegen Ende der Zugabe bis zum Rückfluß erhitzt werden mußte. Sobald eine klare Lösung entstanden war, erfolgte das langsame Zutropfen von 166g (1,5 Mol) 3-Chlor-1,2-propandiol (10) in die noch heiße Reaktionsmischung. Schon bald war die Natriumchlorid-Abscheidung zu erkennen. Nach beendetem Zusatz von 10 wurde noch 30 min. unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt unter Rühren in ein Gemisch von 850 ml abs. Diethylether und 780 ml abs. Petrolether (60-80°C) geschüttet. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde abgesaugt und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand wurde dann im Vakuum fraktioniert.

	Sdp(°C)	n_D^{20}	Ausbeute
3-Methoxy-(<u>17</u>)	113-114/14Torr	1,4430	63,5%
3-Ethoxy-(<u>18</u>)	117/15Torr	1,4405	58%
3-n-Propoxy-(<u>19</u>)	118-122/15Torr	1,4353	55%
3-n-Butoxy-(<u>20</u>)	135-136/16Torr	1,4420	58%
3-iso-But-			
-oxy-(<u>21</u>)	106-107/12Torr	1,4245	54%

Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(brommethyl)-
3.6-dioxa-2.7-disila-octan (24)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre erhitzte man 23,25g (0,15 Mol) 3-Brom-1.2-propandiol (23) und 48g (0,3 Mol) Hexamethyldisilazan (9), gelöst in 80 ml abs. Benzol, unter Rühren im Verlauf von 8 h auf ca. 85°C (Badtemp.), bis die Ammoniakentwicklung aufhörte. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine heizbare 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Nach zweimaliger Fraktionierung erhielt man 26,63g (59,3%) 24 als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit mit Sdp. 98-99°C / 12 Torr, n_D^{20} 1,4360.

IR (Film) : 2950 cm^{-1} (C-H) ; 1240,860+830(Doppelbande), 740 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 1120,1060 cm^{-1} (Si-O-C) ; 650 cm^{-1} (C-Br)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : $\tau(\text{ppm}) = 9,89$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ;
9,86 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ;
7,0 - 6,02 (m, CH_2Br , $\text{CH}_2\text{-O-}$,
CH-O-) ;

MS (70 eV) : m/e = 298 (0% M^+)

m/e = 283 (4,5% ($\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3$) $^+$)

m/e = 205 (0,6% ($\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$) $^+$)

m/e = 73 (100% ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$) $^+$)

$C_9H_{23}BrO_2Si_2$ (299,36)

Ber. C 36,11 H 7,74 Br 26,69 Si 18,76

Gef. C 36,05 H 7,81 Br 26,65 Si 18,73

Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-4-(iodmethyl)-
3.6-dioxa-2.7-disila-octan (26)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre erhitzte man eine Lösung von 15g (74 mMol) 3-Iod-1.2-propandiol (25), 32g (0,2 Mol) Hexamethyldisilazan (9) und 80 ml abs. Benzol unter stetem Rühren 8,5 h bis zum Rückfluß. Anschließend engte man unter vermindertem Druck ein und fraktionierte den Rückstand über eine heizbare 30-cm-Vigreux-Kolonne. Dabei ließen sich als Hauptfraktion 22g (85,84%) 26 als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 115°C /12 Torr, n_D^{20} 1,4590 isolieren.

IR (Film) : 2945, 2890, 1400 cm^{-1} (C-H) ; 1240, 830,
730 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$); 1115 cm^{-1} (breit)
(Si-O-C)

1H -NMR ($CDCl_3$): τ (ppm) = 9,98 (s, $Si(CH_3)_3$) ;
9,92 (s, $Si(CH_3)_3$) ;
6,87 - 6,65 (m, CH_2J)
6,58 - 6,33 (m, CH_2-O- , $CH-O-$)

MS (70 eV) : m/e = 346 (0,1%, M⁺)

m/e = 331 (2,7%, (M-CH₃)⁺)

m/e = 219 (25%, (M-J.)⁺)

m/e = 73 (100%, (CH₃)₃Si⁺)

C₉H₂₃JO₂Si₂ (346,35)

Ber. C 31,21 H 6,69 J 36,64 Si 16,22

Gef. C 31,34 H 6,67 J 36,51 Si 16,25

Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(methoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (27)

Eine Lösung von 15,9g (0,15 Mol) 3-Methoxy-1.2-propandiol(17), 48g (0,3 Mol) Hexamethyldisilazan (9) und 130 ml abs. Benzol wurde unter einer trockenen Argonatmosphäre 8 h unter gutem Rühren bis zum schwachen Rückfluß erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung beendet war. Nach dem Abkühlen folgte das Entfernen des Lösungsmittels i. Vak.. Der Rückstand wurde einer fraktionierten Destillation über eine 30 cm lange verspiegelte Kolonne unterworfen. Dabei konnte als Hauptfraktion 23,85g (63,5%) 27 als farblose leichtbewegliche Flüssigkeit mit dem Sdp. 86-88°C/12 Torr, n_D²³ 1,4110 erhalten werden.

IR (Film) : 2950 cm^{-1} (C-H) ; 2810 cm^{-1} (O-CH₃) ;
 $1245,830,740\text{ cm}^{-1}$ (Si(CH₃)₃) ; $1140+$
 1100 cm^{-1} (Doppelbande) (Si-O-C) ;

¹H-NMR (CCl₄): τ (ppm) = 9,90 (s, Si(CH₃)₃) ;
 6,95 - 6,70 (m, CH₂-O-CH₃) ;
 6,69 - 6,50 (m, CH₂-O-Si) ;
 6,49 - 6,05 (m, CH-O-Si) ;

MS (70 eV) : m/e = 250 (0%, M⁺)
 m/e = 235 (2%, (M-CH₃)⁺)
 m/e = 205 (12%, (M-CH₂-O-CH₃)⁺)
 m/e = 73 (100% , (CH₃)₃Si⁺)

C₁₀H₂₆O₃Si₂ (250,49)

Ber. C 47,95 H 10,46 Si 22,43

Gef. C 47,97 H 10,35 Si 22,14

Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(ethoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (28)

Im Verlauf von 8 h erhitzte man eine Lösung von
 17,7g (0,15 Mol) 3-Ethoxy-1.2-propandiol (18) ,
 48g (0,3 Mol) Hexamethyldisilazan (9) und 130 ml
 abs. Benzol unter einer trockenen Argonatmosphäre

bei stetem Rühren auf ca. 85°C (Badtemp.). Dann wurde die Reaktionsmischung eingeeengt unter vermindertem Druck und der Rückstand über eine verspiegelte 30 cm lange Kolonne fraktioniert, wobei wir 27,68g (69,8%) 28 als Hauptfraktion mit dem Sdp. 94-95°C/12 Torr, n_D^{23} 1,4120 in Form einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit isolieren konnten.

IR (Film) : 2950,2900,2850, 1400 cm^{-1} (C-H) ; 1240, 830,740 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 1100 cm^{-1} .
(breit) (Si-O-C) ;

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ (ppm) = 9,91 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ;
8,86 (t, $-\text{CH}_3$ Eth, $J = 7$ Hz) ;
6,96 - 6,08 (m, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ Eth ,
 $\text{CH}_2\text{-O-Si}$, CH-O-Si) ;

MS (70 eV) : $m/e = 264$ (0% , M^+)
 $m/e = 249$ (1,2% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3)^+$)
 $m/e = 205$ (20% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3)^+$)
 $m/e = 73$ (100% , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$)

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}_2$ (264,51)

Ber. C 49,95 H 10,67 Si 21,24

Gef. C 49,78 H 10,50 Si 21,16

Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(n-propoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (30)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 20,3g (0,15 Mol) 3-n-Propoxy-1.2-propandiol (19), 48g (0,3 Mol) Hexamethyldisilazan (9), 7g Ammoniumsulfat (29) und 130 ml abs. Benzol unter gutem Rühren im Verlauf von 9 h auf ca. 90°C (Badtemp.) erhitzt, wobei dann die Ammoniakentwicklung auch beendet war. Nach dem Abkühlen filtrierte man das Ammoniumsulfat (29) mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß ab und engte das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wurde über eine 30 cm lange verspiegelte Kolonne zweimal fraktioniert. Dabei ließen sich 21,46g (51,36%) 30 als Hauptfraktion mit dem Sdp. 110-111°C/15 Torr, n_D^{20} 1,4140 in Form einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit isolieren.

IR (Film) : 2950,2855, 1450 cm^{-1} (C-H) ; 1240,830, 745 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 1100 cm^{-1} (breit) (Si-O-C) ;

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ (ppm) $\approx$ 9,92 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
9,09 (t, $-\text{CH}_3$ prop, J = 7 Hz)

8,73 - 8,25 (quintett, $\text{C}-\text{CH}_2\text{prop}-\text{C}$, $J = 7 \text{ Hz}$)

6,79 - 6,40 (m, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$)

6,38 - 6,05 (m, $\text{CH}-\text{O}-\text{Si}$)

MS (70 eV) : $m/e = 278$ (0% , M^+)

$m/e = 263$ (1% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3)^+$)

$m/e = 205$ (15% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)^+$)

$m/e = 73$ (100% , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$)

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}_2$ (278,54)

Ber. C 51,75 H 10,86 Si 20,17

Gef. C 51,78 H 10,70 Si 20,20

Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(n-butoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (31)

Im Verlauf von 8 h erhitzte man eine Lösung von 22,2g (0,15 Mol) 3-n-Butoxy-1.2-propandiol (20) , 48g (0,3 Mol) Hexamethyldisilazan (9) , 7g Ammoniumsulfat (29) und 130 ml abs. Benzol unter einer trockenen Argonatmosphäre bei stetem Rühren auf ca. 90°C (Badtemp.). Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß vom Ammoniumsulfat (29) befreit und das Filtrat

unter vermindertem Druck eingeengt. Der Rückstand mußte einer zweimaligen fraktionierten Destillation über eine 30 cm lange verspiegelte Kolonne unterworfen werden.

Dabei war es möglich, 23,67g (53,9%) 31 als Hauptfraktion mit dem Sdp. 136-138°C/20 Torr, n_D^{24} 1,4165 als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit zu erhalten.

IR (Film) : 2950,2850,1450 cm^{-1} (C-H) ;
 1240,830,740 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ;
 1100 cm^{-1} (breit) (Si-O-C) ;

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ (ppm) = 9,92 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
 9,30 - 8,85 (m, $-\text{CH}_3_{\text{but}}$)
 8,84 - 8,22 (m, $\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Bu}^t\text{C}$)
 6,90 - 6,0 (m, $\text{CH}_2\text{-O-but.}$
 $\text{CH}_2\text{-O-Si}$, CH-O-Si)

MS (70 eV) : m/e = 292 (0% , M^+)
 m/e = 277 (1% , $\text{M}-\text{CH}_3^+$)
 m/e = 205 (18% , $(\text{M}-\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9)^+$)
 m/e = 73 (100% , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$)

$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}_2$ (292,57)

Ber.	C 53,37	H 11,02	Si 19,20
Gef..	C 53,53	H 10,80	Si 19,10

Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(iso-butoxy)-methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (32)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden 22,2g (0,15 Mol) 3-iso-Butoxy-1.2-propandiol (21), 48g (0,3 Mol) Hexamethyldisilazan (9) und 7g Ammoniumsulfat (29), gelöst in 130 ml abs. Benzol, innerhalb von 8,5 h bei stetem Rühren auf ca. 90°C (Badtemp.) erhitzt. Da dann die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, ließ man die Reaktionsmischung abkühlen und filtrierte sofort unter Feuchtigkeitsausschluß mit Hilfe einer Drucknutsche den Katalysator Ammoniumsulfat (29) ab. Aus dem Filtrat wurde i. Vak. das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand über eine verspiegelte 30 cm lange Kolonne fraktioniert.

Wir isolierten als Hauptfraktion 35,4g (80,7%) 32 als farblose leichtbewegliche Flüssigkeit mit dem Sdp. 112-113°C/ 15 Torr , n_D^{20} 1,4156 .

IR (Film) : 2950,2900,2860,1465+1450 (Doppelbande) cm^{-1} (C-H) ; 1240,830,740 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 1095 cm^{-1} (Si-O-C) ;

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ (ppm) = 9,90 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
9,11 (d, $-\text{CH}_3$ but , $J = 6,5$ Hz)

3,14 (septett, $-\text{CH}_{\text{but}}$, $J = 6,5 \text{ Hz}$)

6,95 - 6,39 (m, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_{2\text{but}}$,

$\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$)

6,35 - 6,05 (m, $\text{CH}-\text{O}-\text{Si}$)

MS (70 eV) : m/e = 292 (0%, M^+)

m/e = 277 (1%, $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3)^+$)

m/e = 205 (22%, $\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OC}_4\text{H}_9^+$)

m/e = 73 (100%, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$)

$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}_2$ (292,57)

Ber. C 53,37 H 11,02 Si 19,20

Gef. C 53,35 H 10,87 Si 19,33

Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-4-[(phenoxy)methyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (33)

Im Verlauf von 9 h erhitzte man eine Lösung von 25,2g (0,15 Mol) 3-Phenoxy-1.2-propandiol (22), 48g (0,3 Mol) Hexamethyldisilazan (9) und 150 ml abs. Benzol unter einer trockenen Argonatmosphäre bei dauerndem Rühren bis zum Rückfluß. Da nach Ablauf

von 9 h auch die Entwicklung von Ammoniak endete, ließ man das Reaktionsgemisch abkühlen und engte es nun i. Vak. ein. Der Rückstand wurde daraufhin einer fraktionierten Destillation über eine 30 cm lange verspiegelte Kolonne unterworfen.

Es konnten als Hauptfraktion 29,03g (61,9%) 33 mit dem Sdp. 168-169°C/ 20 Torr, n_D^{24} 1,4650 in Form einer farblosen leichtbeweglichen Flüssigkeit erhalten werden.

IR (Film) : 3060,3020,2950,2850,1450 cm^{-1} (C-H) ;
 1240,830,740 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ;
 1135,1090 cm^{-1} (Si-O-C) ;

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ (ppm) = 9,91 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
 9,88 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
 6,56 - 5,70 (m, $\text{CH}_2\text{-O-Phe}$,
 $\text{CH}_2\text{-O-Si}$, CH-O-Si)
 3,50 - 2,60 (m, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 312 (1,2% , M^+)
 m/e = 205 (8% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_5)^+$)
 m/e = 73 (100% , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$)

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}_2$ (312,56)

Ber.	C 57,64	H 9,03	Si 17,97
Gef.	C 57,79	H 9,04	Si 18,23

Darstellung von 2.2.7.7-Tetramethyl-5.6-bis[(ethoxy)-
carbonyl]-3.6-dioxa-2.7-disila-octan (35)

Eine Lösung von 20g (0,1 Mol) L- 2.3-Dihydroxy-butan-
dicarbonsäure-diethylester(34)⁷⁰⁾, 32g(0,2 Mol) Hexa-
methyldisilazan (9) und 100 ml abs. Benzol unter ei-
ner trockenen Argonatmosphäre bei gutem Rühren 9h
unter Rückfluß erhitzt, bis dann auch keinerlei Am-
moniak mehr entwich. Das Lösungsmittel entfernte man
unter vermindertem Druck und unterzog den Rückstand
einer fraktionierten Destillation über eine verspie-
gelte 30 cm lange Kolonne.

Als Hauptfraktion gewannen wir 27,51g (78,47%) 35
in Form einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssig-
keit mit dem Sdp. 148-149°C/ 14 Torr , n_D^{20} 1,4288.

IR (Film) : 2950,2900,1440 cm^{-1} (C-H) ;
1755,1725 cm^{-1} (Ester -C=O) ;
1245,835,750 cm^{-1} (Si(CH₃)₃) ;
1170+1125 cm^{-1} (Doppelbande) (Si-O-C) ;

¹H-NMR (CCl₄) : τ (ppm) = 9,89 (s, Si(CH₃)₃)
8,71 (t, -CH₃ester , J = 7 Hz)
5,83 (quartett, -O-CH₂ester ,
J = 7 Hz)
5,41 (s, CH)

MS (70 eV) : m/e = 350 (0,1% , M^+)
 m/e = 335 (9% , $(M-\dot{C}H_3)^+$)
 m/e = 277 (3% , $(M-\dot{C}O_2C_2H_5)^+$)
 m/e = 73 (100% , $(CH_3)_3Si^+$)
 m/e = 29 (30% , $C_2H_5^+$)

$C_{14}H_{30}O_6Si_2$ (350,56)

Ber.	C 47,97	H 8,63	Si 16,02
Gef.	C 47,91	H 8,58	Si 16,13

Darstellung von Nicotinsäure-trimethylsilyl-ester (38)

Wir erhitzen unter einer trockenen Argonatmosphäre eine Lösung von 86,1g (0,7 Mol) Nicotinsäure (37)⁺, 140g (0,875 Mol) Hexamethyldisilazan (9) und 200 ml abs. Toluol 8 h bei 85°C (Badtemp.), wobei kräftig gerührt wurde. Nach dem Abkühlen entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. und fraktionierte den Rückstand über eine heizbare, 30 cm lange Kolonne (Kol.-temp.: 80°C).

Wir erhielten als Hauptfraktion 134g (98%) 38 mit dem Sdp. 118°C/ 16 Torr als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die an der Luft spontan hydrolysierte.

+) Geschenksendung der Fa. Wülfig / Beecham

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ (ppm) = 9,59 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
 2,71 (quintett, H_5 , $J = 5 \text{ Hz}$)
 1,76 (sextett, H_4 , bestehend
 aus 2 t, $J = 7,5 \text{ Hz}$)
 1,26 (quartett, H_6 , $J = 1,5 \text{ Hz}$)
 0,33 (d, H_2 , $J = 3 \text{ Hz}$)

MS (70 eV) : m/e = 195 (4%, M^+)
 m/e = 180 (100%, $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3)^+$)
 m/e = 136 (60%, $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3-\text{CO}_2)^+$)
 m/e = 106 (80%, $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3-(\text{CH}_3)_2\text{SiO})^+$)

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Si}$ (195,30)

Ber.	C 55,35	H 6,71	N 7,17	Si 14,38
Gef.	C 55,61	H 6,97	N 7,08	Si 14,20

Darstellung von 3-Cyan-1.4-dimethyl-6-(trimethylsil-
oxy)-pyridon-(2) (41)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden bei
 ständigem Rühren 43,6g (0,25 Mol) 3-Cyan-6-hydroxy-
 1.4-dimethyl-pyridon-(2) (40)⁺ (in Form eines mit

+) Geschenksendung der Fa. Cassella-Mainkur (Hoechst
 AG) Frankfurt

ca. 35% NaCl verunreinigten Rohproduktes), 33g (0,2 Mol) Hexamethyldisilazan (9) und 320 ml abs. Benzol für die Dauer von 9 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man unter Feuchtigkeitsabschluß mit Hilfe einer Drucknutsche und engte das Filtrat unter vermindertem Druck ein.

Zurück blieben 13,5g eines schwach grünlichen Feststoffes. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus wenig abs. Benzol konnten, nachdem ein gründliches Trocknen im Ölpumpenvakuum erfolgt war, nun in Form weißer Kristalle 9,1g (29,6% , bezogen auf das ca. 65% -ige Rohprodukt) 41 mit dem Fp. 265-270°C. (Zers., geschl. Rohr) erhalten werden.

IR (KBr) : 2950,1405 cm^{-1} (C-H) ; 1500 cm^{-1} (Aromat);
2210 cm^{-1} (-CN) ; 1650 cm^{-1} (Ar=O) ;
1210,820,750 cm^{-1} (Si(CH₃)₃) ;
1070 cm^{-1} (Si-O-C) ;

¹H-NMR (D₇ - DMF): τ (ppm) = 9,5 (s, Si(CH₃)₃)
7,64 (s, -CH₃ar)
6,60 (s, CH₃-N_{ar})
4,13 (s, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 236 (27% , M⁺)
m/e = 221 (8% , (M-CH₃)⁺)
m/e = 73 (100% , (CH₃)₃Si⁺)

$C_{11}H_{16}N_2O_2Si$ (236,35)

Ber. C 55,90 H 6,82 N 11,85 Si 11,88

Gef. C 55,62 H 6,44 N 12,19 Si 11,99

Darstellung von 4.4'-Bis(trimethylsiloxo)-diphenyl-
sulfid (43)

Wir erhitzen unter einer trockenen Argonatmosphäre eine Lösung von 21,83g (0,1 Mol) 4.4'-Thiodiphenol (42)⁺, 48g (0,3 Mol) Hexamethyldisilazan (9) und 80 ml abs. Benzol bei stetem Rühren im Verlauf von 8 h bis zum Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch eingeengt und der Rückstand unter Verwendung einer heizbaren, 20 cm langen Kolonne im Vakuum fraktioniert.

Als Hauptfraktion isolierten wir 29,23g (80,75%) 43 mit dem Sdp. 120°C / 0,01 Torr, n_D^{20} 1,5458 in Form einer farblosen Flüssigkeit.

IR (Film) : 3050+3020 (Doppelbande), 2950, 1390 cm^{-1}

(C-H) ;

1240, 835, 742 cm^{-1} ($Si(CH_3)_3$) ;

+) Geschenksendung der Fa. Crown Zellerbach ,
Camas, Wa. 98607 USA

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ (ppm) = 9,75 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
 (80 MHz) 3,25 (d, $\text{H}_{\text{ar-o-si}}$, $J = 9$ Hz)
 2,77 (d, $\text{H}_{\text{ar-s-}}$, $J = 9$ Hz)

MS (70 eV) : $m/e = 362$ (48% , M^+)
 $m/e = 289$ (4% , $(\text{M}-(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+)^+$)
 $m/e = 197$ (7% , $(\text{S}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}^+-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$)
 $m/e = 73$ (100% , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$)

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{SSi}_2$ (362,64)

Ber.	C 59,62	H 7,23	S 8,84	Si 15,49
Gef.	C 59,51	H 7,27	S 8,93	Si 15,57

Darstellung von 4.4'-Bis(trimethylsiloxy)-diphenyl-
sulfon (45)

Im Verlauf von 8 h erhitzen wir eine Lösung von 20g(80 mMol) 4.4'-Sulfonyldiphenol (44)⁺, 48g (0,3 Mol) Hexamethyldisilazan (9) und 100 ml abs. Benzol unter einer trockenen Argonatmosphäre bei dauerndem Rühren bis zum Rückfluß. Nach dem Abkühlen entfernte man das Lösungsmittel i. Vak.

+) Geschenksendung der Fa. Crown Zellerbach,
 Camas, Wa. 98607 USA

und kristallisierte den Rückstand aus wenig Tetra-
chlorkohlenstoff um.

So erhielten wir 28,98g (91,61%) 45 in Form weißer
Kristalle mit dem Fp. 90,1°C .

IR (KBr) : 3055,2950,1400 cm⁻¹ (C-H) ;
1240,830,750 cm⁻¹ (Si(CH₃)₃) ;
1310,1160+1140 (Doppelbande) cm⁻¹ (SO₂) ;
1065 cm⁻¹ (Si-O-C) ;

¹H-NMR (CDCl₃): τ (ppm) = 9,75 (s, Si(CH₃)₃)
(80 MHz) 3,12 (d, H_{ar-o-si} , J= 9 Hz)
2,14 (d, H_{ar-so₂} , J= 9 Hz)

MS (70 eV) : m/e = 394 (94% , M⁺)
m/e = 379 (77% , (M-CH₃)⁺)
m/e = 229 (13% , O₂S=C₆H₄=⁺O-Si(CH₃)₃)
m/e = 73 (100% , (CH₃)₃Si⁺)

C₁₈H₂₆O₄SSi₂ (394,64)

Ber. C 54,78 H 6,64 S 8,13 Si 14,23

Gef. C 54,74 H 6,60 S 8,20 Si 14,32

Darstellung von N-Trimethylsilyl-β-[3.4-bis(trimethylsiloxy)-phenyl-]α-alanin-trimethylsilyl-ester (47)

Eine Lösung von 8g (40 mMol) L-DOPA (46)⁺⁾ und 45g (0,28 Mol) Hexamethyldisilazan (9) wurde unter einer trockenen Argonatmosphäre 9 h bei dauerndem Rühren auf ca. 120°C (Badtemp.) erhitzt. Nach dem Abkühlen destillierte man das überschüssige Hexamethyldisilazan (9) ab und fraktionierte den Destillationsrückstand anschließend mit Hilfe einer heizbaren, 20 cm langen Kolonne (100°C Kol.-temp.) .

Wir isolierten als Hauptfraktion 9,05g (46,56%) 47 als farblose, viskose Flüssigkeit mit dem Sdp. 103°C / 0,003 Torr , die schon bei Spuren von Luftfeuchtigkeit spontan hydrolysierte.

¹H-NMR (CCl₄): τ(ppm) = 10,05 (s, N-Si(CH₃)₃)
 9,74 (s, O-Si(CH₃)₃)
 9,2 - 8,4 (m, N-H)
 7,50 - 6,95 (m, -CH₂-)
 6,70 - 6,17 (m, -CH-)
 3,27 (s(breit), H_{ar})

MS (20 eV) : m/e = 485 (0,4% , M⁺)
 m/e = 470 (1% , (M-CH₃)⁺)

+) Fa. E.Merck, Darmstadt

$m/e = 368$ (4% , $(M-\dot{C}O_2Si(CH_3)_3)^+$)

$m/e = 267$ (12% , $((CH_3)_3SiO)_2C_7H_5^+$)

$m/e = 218$ (100% ,

$(M-((CH_3)_3SiO)_2C_7H_5 \cdot))$

$C_{21}H_{43}NO_4Si_4$ (485,92)

Ber. C 51,91 H 8,92 N 2,88 Si 23,12

Gef. C 51,76 H 9,01 N 2,82 Si 22,90

Darstellung von 2.2-Dimethyl-4-(brommethyl)-1.3-dioxo-2-sila-cyclopentan (53)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurden bei stetem Rühren 23,25g (0,15 Mol) 3-Brom-1.2-propan-diol (23) , 10,9g (50 mMol) Hexamethylcyclotrisil-azan (52) in 130 ml abs. Benzol als Lösungsmittel 8 h auf ca. 85°C erhitzt. Da dann die Ammoniakent-wicklung beendet war, ließ man die Reaktionsmischung abkühlen. Anschließend engte man ein und fraktio-nierte den Rückstand zweimal über eine heizbare, 20 cm lange Kolonne (Kol.-temp.:95°C) .

Es konnten 8,1g(25,6%) 53 als Hauptfraktion mit dem Sdp. 106-108°C/ 14 Torr , n_D^{20} 1,4858 in Form

einer farblosen, viskosen Flüssigkeit erhalten werden.

IR (Film) : 2950, 2905, 2860, 1430 cm^{-1} (C-H) ;
 1250, 855, 790 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ;
 1120 cm^{-1} (Si-O-C) ;
 655 cm^{-1} (C-Br) ;

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ (ppm) = 9,88 (s, Si- CH_3)
 9,82 (s, Si- CH_3) ;
 6,72 (d, CH_2Br , J = 6 Hz)
 6,50 - 5,60 (m, $\text{CH}_2\text{-O-}$,
 CH-O-)

MS (70 eV) : m/e = 210 (0,2% , M^+)
 m/e = 195 (7% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3)^+$)
 m/e = 131 (62% , $(\text{M}-\dot{\text{Br}})^+$)
 m/e = 117 (56% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Br})^+$)
 m/e = 101 (100% , $(\text{M}-\dot{\text{Br}}-\text{CH}_2\text{O})^+$)

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{Si}$ (211,13)

Ber.	C 28,44	H 5,25	Si 13,30	Br 37,85
Gef.	C 28,43	H 5,21	Si 13,26	Br 37,83

Darstellung von 2.2-Dimethyl-4-(iodmethyl)-1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (54)

Wir erhitzen unter einer trockenen Argonatmosphäre eine Lösung von 15g (74,3 mMol) 3-Iod-1.2-propandiol(25)⁶⁷⁾, 5,36g (25 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) und 80 ml abs. Benzol 9 h bei ständigem Rühren unter Rückfluß, wobei gegen Ende der 9h sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand mußte über eine heizbare, 20 cm lange Kolonne (110°C Kol.-temp.) im Vakuum fraktioniert.

Dabei erhielt man 9,81g (51,2%) 54 als Hauptfraktion mit dem Sdp. 117°C/ 13 Torr, n_D^{20} 1,5270, die eine viskose, rötlich gefärbte, aber durchsichtige Flüssigkeit darstellte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ (ppm) = 9,78 (t, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $J = 1,5$ Hz)
6,65 (d(breit), CH_2J)
6,25 (s(breit), $\text{CH}_2\text{-O-CH-O-}$)

MS (70 eV): $m/e = 258$ (0,4%, M^+)
 $m/e = 243$ (0,7%, $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3)^+$)
 $m/e = 131$ (46%, $(\text{M}-\dot{\text{J}})^+$)

$m/e = 117$ (9% , $(M-\dot{C}H_2J)^+$)

$m/e = 101$ (100% , $(M-J-\dot{C}H_2O)^+$)

$C_5H_{11}JO_2Si$ (258,13)

Ber. C 23,27 H 4,30 J 49,16 Si 10,88

Gef. C 23,40 H 4,28 J 49,09 Si 11,04

Darstellung von 2,2-Dimethyl-4-[(methoxy)methyl]-
1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (55)

Im Verlauf von 7 h wurde eine Lösung von 15,92g (0,15 Mol) 3-Methoxy-1,2-propandiol (17), 10,95g (50 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) in 160 ml abs. Xylol bei ständigem Rühren auf 125°C (Badtemp.) erhitzt, wobei stets eine trockene Argonatmosphäre aufrecht erhalten wurde.

Das Lösungsmittel wurde nach dem Abkühlen i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 20 cm lange, heizbare Kolonne (80°C Kol.-temp.) fraktioniert. Wir isolierten 16,3g (66,97%) 55 als farblose, viskose Flüssigkeit mit dem Sdp. 93-94°C/ 13 Torr, n_D^{23} 1,4440 .

IR (Film) : 2920, 2860, 1450 cm^{-1} (C-H) ;
2805 cm^{-1} (-O-CH₃) ;
1250, 855+830 (Doppelbande), 790 cm^{-1}
(Si(CH₃)₂) ;
1100 (breit), 1070 (breit) cm^{-1} (Si-O-C) ;

¹H-NMR (CCl₄): τ (ppm) = 9,88 (s, Si(CH₃)₂)
6,83-6,54 (m, CH₂-O-CH₃)
6,52-6,35 (m, CH₂-O-Si)
6,25-5,85 (m, CH-O-Si)

MS (70 eV) : m/e = 162 (0,2% , M⁺)
m/e = 147 (3% , (M- $\dot{\text{C}}\text{H}_3$)⁺)
m/e = 117 (100% , (M- $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$)⁺)

C₆H₁₄O₃Si (162,26)

Ber. C 44,41 H 8,70 Si 17,37

Gef. C 44,29 H 8,74 Si 17,19

Darstellung von 2.2-Dimethyl-4-[(ethoxy)methyl]-
1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (56)

Wir erhitzen unter einer trockenen Argonatmosphäre

eine Lösung von 24g (0,2 Mol) 3-Ethoxy-1.2-propandiol (18), 14,9g (68 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) in 180 ml abs. Benzol 8h bei dauerndem Rühren unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen engte man die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck ein und fraktionierte den Rückstand über eine heizbare, 20 cm lange Kolonne (Kol.-temp.:85°C) .

Wir erhielten als Hauptfraktion nach zweimaliger Fraktionierung 22,1g (62,7%) 56 als farblose, viskose Flüssigkeit mit dem Sdp. 105°C/ 16 Torr, n_D^{23} 1,4412 .

IR (Film) : 2960,2860,1400 cm^{-1} (C-H) ;

1250,855+830 (Doppelbande), 790 cm^{-1}

(Si(CH₃)₂);

1100 cm^{-1} (breit) (Si-O-C) ;

¹H-NMR (CCl₄): τ (ppm) = 9,90 (s, Si(CH₃)₂)

8,82 (t, -CH₃_{eth} , J = 6,5 Hz)

7,10 - 6,15 (m, CH₂-O-CH₂_{eth} ,

CH₂-O-Si)

6,14 - 5,88 (m, CH-O-Si)

MS (70 eV) : m/e = 176 (0,1% , M⁺)

m/e = 161 (1,7% , (M-CH₃)⁺)

m/e = 117 (100% , (M-CH₂OCH₂CH₃)⁺)

$C_7H_{16}O_3Si$ (176,29)

Ber. C 47,69 H 9,15 Si 15,93

Gef. C 47,73 H 9,07 Si 15,96

Darstellung von 2.2-Dimethyl-4-[(n-propoxy)methyl]-
1.3.dioxa-2-sila-cyclopentan (57)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre erhitzte man eine Lösung von 20,3g (0,15 Mol) 3-n-Propoxy-1.2-propandiol (19) und 10,9g (50 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) in 130 ml abs. Benzol, unter Zusatz von 7,8g Ammoniumsulfat (29) als Katalysator, 9 h unter Rückfluß bei ständigem Rühren. Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator unter Feuchtigkeitsausschluß mit Hilfe einer Drucknutsche abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Den Rückstand fraktionierte man anschließend zweimal unter Verwendung einer heizbaren, 20 cm langen Kolonne (100°C Kol.-temp.) .

Es konnten 14,67g (51,3%) 57 als Hauptfraktion mit dem Sdp. 110-111°C/ 13 Torr , n_D^{20} 1,4425 , in Form einer viskosen, farblosen Flüssigkeit isolieren.

IR (Film) : 2950,2915,2860,1450 cm^{-1} (C-H) ;
 1245,855+830 (Doppelbande),790 cm^{-1}
 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ;
 1100 cm^{-1} (breit) (Si-O-C) ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ (ppm) = 9,84 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)
 9,08 (t, $-\text{CH}_3_{\text{pro}}$, $J = 6,5\text{Hz}$)
 8,40 (sextett, $\text{C}-\text{CH}_2_{\text{pro}}-\text{C}$,
 $J = 6,5\text{ Hz}$)
 6,75 - 6,40 (m, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$)
 6,40 - 6,20 (m, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$)
 6,19 - 5,82 (m, $\text{CH}-\text{O}-\text{Si}$)

MS (70 eV) : $m/e \neq 190$ (0,1% , M^+)
 $m/e = 175$ (0,9% , $\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3^+$)
 $m/e = 117$ (100% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)^+$)

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}$ (190,31)

Ber. C 50,49 H 9,53 Si 14,76

Gef. C 50,34 H 9,44 Si 14,77

Darstellung von 2.2-Dimethyl-4-[(n-butoxy)methyl]-
1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (58)

Unter einer trockenen Argonatmosphäre wurde eine Lösung von 26,8g (0,18 Mol) 3-n-Butoxy-1.2-propan-diol (20), 13,27g (60 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) in 180 ml abs. Benzol, unter Zusatz von 7g Ammoniumsulfat (29) als Katalysator, 10 h bei dauerndem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung durch Filtration mit einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß vom Katalysator befreit. Das Filtrat engte man i. Vak. ein und fraktionierte den Rückstand unter Verwendung einer 20 cm langen, heizbaren Kolonne (Kol.-temp.: 100°C) .

Eine zweimalige Fraktionierung ergab als Hauptprodukt 18,61g (50,6%) 58 mit dem Sdp. 118-120°C / 14 Torr , n_D^{20} 1,4445 , in Form einer viskosen, farblosen Flüssigkeit.

IR (Film) : 2950,2920,2855,1455+1445 (Doppelbande) cm^{-1}
(C-H) ;

1240,825,785 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ;

1100 cm^{-1} (breit) (Si-O-C) ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ (ppm) = 9,86 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)
 9,07 (t, $-\text{CH}_3_{\text{but}}$, $J = 6$ Hz)
 8,94-8,30 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2_{\text{but}}$)
 6,69-6,42 (m, $\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2$)
 6,41-6,20 (m, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$)
 6,19-5,90 (m, $\text{CH}-\text{O}-\text{Si}$)

MS (70 eV) : $m/e = 204$ (0,05% , M^+)
 $m/e = 189$ (0,7% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3)^+$)
 $m/e = 117$ (100% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)^+$)

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}$ (204,34)

Ber. C 52,90 H 9,87 Si 13,74

Gef. C 52,65 H 9,76 Si 13,59

Darstellung von 2.2-Dimethyl-4-[(iso-butoxy)methyl]-
1.3-dioxa-2-sila-cyclopentan (59)

Wir erhitzen unter einer trockenen Argonatmosphäre eine Lösung von 22,2g (0,15 Mol) 3-iso-Butoxy-1.2-propandiol (21) und 10,9g (50 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) in 130 ml abs. Benzol 8 h unter

stetem Rühren bis zum Rückfluß. Als Katalysator waren 7,5g Ammoniumsulfat (29) hinzugesetzt worden. Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß entfernt und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand mußte anschließend einer Fraktionierung über eine heizbare, 20 cm lange Kolonne unterworfen werden.

Wir erhielten als Hauptfraktion 11,54g (37,65%) 59 mit dem Sdp. 117-118°C /14 Torr, n_D^{20} 1,4415, als farblose, viskose Flüssigkeit.

IR (Film) : 2945,2915,2860,1455 cm^{-1} (C-H) ;
1250,830,790 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) ;
1100 cm^{-1} (breit) (Si-O-C) ;

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ (ppm) = 9,85 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)
9,10 (d, $-\text{CH}_3$ but, $J = 6$ Hz)
8,15 (heptett, $-\text{CH}$ -but, $J = 6$ Hz)
6,78 (d, $-\text{OCH}_2$ but, $J = 6$ Hz)
6,65-6,15 (m, CF_2 -C-ibut, CH_2 -O-Si)
6,15-5,75 (m, CH-C-Si)

MS (70 eV) : m/e = 204 (0,2% , M^+)
 m/e = 189 (0,4% , $(M-\dot{C}H_3)^+$)
 m/e = 117 (100% , $(M-\dot{C}H_2OC_4H_9)^+$)

$C_9H_{20}O_3Si$ (204,34)

Ber. C 52,90 H 9,87 Si 13,74

Gef. C 53,04 H 9,79 Si 13,62

Darstellung von 2,2-Dimethyl-4-[(phenoxy)methyl]-
1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (62)

Im Verlauf von 8 h erhitzten wir eine Lösung von 17g (0,1 Mol) 3-Phenoxy-1,2-propandiol (22) und 7,32g (33 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) in 90 ml abs. Xylol 8 h bei 130°C (Badtemp.) mit dauerndem Rühren unter einer trockenen Argonatmosphäre. Nach dem Abkühlen entfernten wir das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und fraktionierten den Rückstand mit Hilfe einer 20 cm langen, heizbaren Kolonne (150°C Kol.-temp.) .

Wir isolierten in der Hauptfraktion 17,31g (76,8%) 62 als farblose, äußerst hochviskose Flüssigkeit mit dem Sdp. 164-167°C/ 12 Torr, n_D^{20} 1,5190 , die

beim Stehen nach wenigen Tagen erstarrte (Fp. 98°C).

IR (Film) : 1590,1580,1485 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$,aromatisch)
 3050,3030 cm^{-1} (ν_{CH} ,aromatisch)
 2950,2850 cm^{-1} (ν_{CH_3}) 1460 cm^{-1} (δ_{CH_3})
 1250,830,790 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)
 1130+1080 cm^{-1} (Doppelbande) (Si-O-C)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : τ (ppm) = 9,85 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)
 6,50 - 5,95 (m, $\text{CH}_2\text{-O-phe}$,
 $\text{CH}_2\text{-O-Si}$)
 5,95 - 5,65 (m, CH-O-Si)

MS (70 eV) : m/e = 224 (10% , M^+)
 m/e = 209 (1,5% , $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$)
 m/e = 117 (100% , $(\text{M}-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5)^+$)

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$ (224,33)

Ber.	C 58,89	H 7,19	Si 12,52
Gef.	C 58,86	H 7,16	Si 12,52

Darstellung von 3,3-Dimethyl-1.2.4.5-tetrahydro-2.4-dioxa-3H-3-benzosilepin (64)

Eine Lösung von 8,9g (65 mMol) 2-(Hydroxymethyl)-benzylalkohol(63)¹⁰⁵⁾ und 4,7g (22 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) in 50 ml abs. Xylol erhitzte man bei kräftigem Rühren unter einer trockenen Argonatmosphäre im Verlauf von 8 h auf ca. 135°C (Badtemp.), wobei sich die Reaktionsmischung im Laufe der Umsetzung dunkelrot färbte. Nach dem Abkühlen wurde ein geringer dunkler Niederschlag mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand unterzog man anschließend einer fraktionierten Destillation über eine heizbare, 20 cm lange Kolonne (90°C Kol.-temp.).

Als Hauptfraktion erhielt man 4,6g (36,4%) 64 vom Sdp. 113°C / 12 Torr, n_D^{24} 1,5120, in Form einer farblosen Flüssigkeit.

IR (Film) : 3060,3010,2950,2850,1447 cm^{-1} (C-H)
1250,850,790 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)
1075 cm^{-1} (Si-O-C)
760 cm^{-1} (Ar)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) : τ (ppm) = 9,95 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)
 5,14 (s, $-\text{CH}_2-$)
 2,87 (s, H_{ar})

MS (70 eV) : m/e = 194 (25% , M^+)
 m/e = 179 (55% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3)^+$)
 m/e = 149 (100% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3-\text{CH}_2\text{C})^+$)

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}$ (194,45)

Ber.	C 61,77	H 7,26	Si 14,44
Gef.	C 61,93	H 7,38	Si 14,47

Darstellung von 3,3-Diphenyl-1.2.4.5-tetrahydro-2.4-dioxa-3H-3-benzosilepin (66)

Zu einer Lösung von 19,32g (0,14 Mol) 2-(Hydroxymethyl)-benzylalkohol (63)¹⁰⁵, 28,33g (0,28 Mol) Triethylamin in 550 ml abs. Benzol tropfte man im Verlauf von 3 h 35,45g (0,14 Mol) Dichlor-diphenyl-silan (65), gelöst in 170 ml abs. Benzol, vorsichtig zu. Nach beendeter Zugabe erfolgte ein dreistündiges Erhitzen unter Rückfluß, wobei, wie auch schon vorher, eine trockene Argonatmosphäre aufrecht er-

halten wurde. Nach dem Abkühlen wurde das entstandene Triethylaminhydrochlorid mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß entfernt und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand (38,6g) wurde aus 150 ml abs. Benzol umkristallisiert, wodurch 22,1g in Form weißer Kristalle mit dem Fp. 128,5 - 129,5°C erhalten werden konnten. Diese Kristalle wurden zur weiteren Reinigung anschließend in 350 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff erhitzt, abgekühlt, filtriert, bis zur Hälfte eingeeengt, erneut filtriert, um eventuell entstandene Polymere abzutrennen, wiederum eingeeengt, bis das Produkt aus 100 ml abs. Benzol auskristallisieren konnte. Wir isolierten 14g (31,4%) 66 als weiße, schimmernde Kristalle mit dem Fp. 130,6°C .

IR (KBr) : 3060,3010,2850,1440 cm^{-1} (C-H)
1425,1110 cm^{-1} (Si-(phe)₂)
1055 cm^{-1} (Si-O-C) , 1580 cm^{-1} (C=C_{ar})

¹H-NMR (CDCl₃): τ (ppm) = 4,88 (s, CH₂)

(80 MHz)	2,76 (s, H _{benzo})
	2,71 - 2,50 (m, H _{ar})
	2,45 - 2,25 (m, H _{ar})

MS (70 eV) : $m/e = 318$ (5% , M^+)
 $m/e = 240$ (100% , $(M-C_6H_6)^+$)
 $m/e = 211$ (53%)
 $m/e = 210$ (84% , $(M-C_6H_6CH_2O)^+$)

$C_{20}H_{18}O_2Si$ (318,45)

Ber. C 75,43 H 5,70 Si 8,82

Gef. C 75,30 H 5,65 Si 8,82

Darstellung von [Bis-(2-(N,N,N-trimethylammonium)-ethoxy)-dimethylsilan]-dichlorid (69)

Wir erhitzen unter einer trockenen Argonatmosphäre bei ständigem Rühren 43g (0,3 Mol) Cholinchlorid (68)⁺ und 10,9g (50 mmol) Hexamethylcyclotrisilazan (52), gelöst in 220 ml abs. Benzol, im Verlauf von 8 h unter Rückfluß. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb ein weißer Rückstand, der aus viel abs. Benzol umkristallisiert werden konnte. Dabei erhielten wir 43,2g (85,87%) 69 als kleine Kristalle mit dem Fp. 141°C, die an der Luft außerordentlich schnell hydrolysierten.

⁺) Fa. E. Merck, Darmstadt

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_4\text{-CH}_3\text{OH}$): τ (ppm) = 9,9 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)
 6,67 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$)
 6,53 - 6,25 (m, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-}$)
 6,17 - 5,79 (m, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)

MS : Zersetzung !

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ (335,39)

Ber.	C 42,97	H 9,62	Cl 21,14	N 8,35	Si 8,37
Gef.	C 42,97	H 9,44	Cl 21,16	N 8,31	Si 8,60

Darstellung von 2,2-Dimethyl-4,5-bis[(ethoxy)carbonyl]-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (67)

Im Verlauf von 8 h erhitzte man eine Lösung von 31g (0,15 Mol) L- 2,3-Dihydroxy-butandicarbonsäure-diethylester (34) und 10,9g (50 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) in 130 ml abs. Benzol bei dauerndem Rühren unter einer trockenen Argonatmosphäre auf ca. 80°C (Badtemp.). Nach dem Abkühlen engte man das Reaktionsgemisch ein und fraktionierte den Rückstand über eine heizbare, 20 cm lange Kolonne.

Eine zweimalige Fraktionierung ergab 2Gg (50,8%) 67
als farblose, äußerst hochviskose Flüssigkeit mit
dem Sdp. 54-56°C / 0,005 Torr, die bei langem Ste-
hen teilweise zu kristallisieren begann.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ (ppm) = 9,88 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$)

8,70 + 8,68 (t in t ,

$-\text{CH}_2\text{ester}$, $J = 6,5 \text{ Hz}$)

5,86 (quartett, $-\text{CCH}_2\text{ester}$,

$J = 6,5 \text{ Hz}$)

5,23 (d, $-\text{CH}-$, $J = 11 \text{ Hz}$)

MS (70 eV) : $m/e = 262$ (1,5% , M^+)

$m/e = 247$ (0,8% , $(\text{M}-\dot{\text{C}}\text{H}_3)^+$)

$m/e = 189$ (22% , $(\text{M}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)^+$)

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Si}$ (262,33)

Ber. C 45,79 H 6,92 Si 10,71

Gef. C 45,79 H 6,77 Si 10,63

Darstellung von 2.2.18.18-Tetramethyl-1.3.17.19-tetroxa-10,26-dithia-2.18-disila-[3.1.3.1]paracyclophan (70)

Man erwärmte eine Lösung von 21,83g (0,1 Mol) 4.4'-Thiodiphenol (42) und 7,31g (33 mMol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) in 100 ml abs. Benzol bei stetem Rühren unter einer trockenen Argonatmosphäre 8 h auf ca. 85°C (Badtemp.). Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig abs. Chloroform gelöst, mit Hilfe einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und das Filtrat erneut unter vermindertem Druck eingeeengt. So konnte man 25,75g (93,84%) 70 in Form von weißlich-gelben, spröden Kristallen mit dem Fp. 115,1°C isolieren.

IR (KBr) : 3050,3020,2950,1390 cm⁻¹ (C-H) , 1085 cm⁻¹ (Si-O-C)
1230,820,790 cm⁻¹ (Si(CH₃)₂) , 1580,1480 cm⁻¹
(C=C_{ar})

¹H-NMR (CDCl₃): τ (ppm) = 9,60 (s, Si(CH₃)₂)
(80 MHz) 3,18 (d, H_{ar-o-si} ,
J = 9 Hz)

2,80 (d, $^1\text{H}_{\text{ar-s-}}$, $J = 9 \text{ Hz}$)

MS (70 eV) : $m/e = 548$ (100%, M^+)

$m/e = 274$ (18%, M^{++})

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ (548,83)

Ber. C 61,28 H 5,14 S 11,68 Si 10,24

Gef. C 61,21 H 5,17 S 11,60 Si 10,21

Darstellung von 2.2.18.18-Tetramethyl-1.3.17.19-tetroxa-10.26-dithia-2.18-disila-[3.1.3.1]para-cyclophan-bis-dioxid(10,10;26,26) (71)

Wir erhitzen im Verlauf von 8 h unter einer trockenen Argonatmosphäre eine Lösung von 20g (80 mmol) 4.4'-Sulfonyldiphenol (44) und 5,85g (27 mmol) Hexamethylcyclotrisilazan (52) in 85 ml abs. Benzol unter kräftigem Rühren auf ca. 85°C (Badtemp.).

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung eingengt, der Rückstand in wenig abs. Chloroform gelöst, mit einer Drucknutsche unter Argon filtriert und das Filtrat erneut unter vermindertem Druck eingengt.

Wir erhielten 23,31g (95,22%) 71 in Form von weißen, schillernden Kristallen mit dem Fp. 142,7°C .

IR (KBr) : 3050,2950,1400 cm⁻¹ (C-H)
 1310,1140 cm⁻¹ (SO₂)
 1265,830,795 cm⁻¹ (Si(CH₃)₂)
 1060 cm⁻¹ (Si-O-C), 1580,1480 cm⁻¹ (C=C_{ar})

¹H-NMR (CDCl₃): τ(ppm) = 9,60 (s, Si(CH₃)₂)
 (80 MHz) 2,99 (d, H_{ar-o-si} ,
 J = 9 Hz)
 2,18 (d, H_{ar-so₂} ,
 J = 9 Hz)

MS (70 eV) : m/e = 612 (100% , M⁺)
 m/e = 597 (17% , (M-CH₃)⁺)
 m/e = 504 (33% , (M-O=C₆H₄=O)⁺)
 m/e = 291 (4% , (M-2CH₃)⁺⁺)

³¹P¹³C²⁹H³³S³Si² (612,82)

Per.	C 54,88	H 4,61	S 10,46	Si 9,17
Gef.	C 54,78	H 4,51	S 10,30	Si 9,07

5. Literaturverzeichnis

- 1) C.Friedel & J.M.Crafts, Bull.Soc.Chim.France ,
1863 , 238
- 2) C.Friedel & J.M.Crafts, Liebigs Ann.Chemie ,
136 , 203 (1865)
- 3) C.Friedel & J.M.Crafts , Ann.Chim.Phys. , Ser.4 ,
9 , 5 (1866)
- 4) A.Ladenburg, Liebigs Ann.Chemie , 164 , 300 (1872)
- 5) F.S.Kipping & L.Lloyd, J.Chem.Soc.(London),
79 , 449 (1901)
- 6) F.S.Kipping & L.Lloyd, J.Chem.Soc.(London),
91 , 209 (1907)
- 7) W.J.Patnode, General Electric, U.S.Pat 2306222 (1940)
C.A. 37 , 3272⁶ (1943)
- 8) H.Stamm, H.Arens, Th.Goldschmidt, DBP 857188 (1950)
C.A. 52 , 7730i (1958)
- 9) British Thomson-Houston, U.K.Pat 593727 (1944)
- 10) H.G.Brod & O.Schweizer, DEGUSSA , DBP 1035358 (1955)
C.A. 54 , 17958c (1960)
- 11) W.Noll (Hrsg.): "Chemie und Technologie der Silic-
cone", 2. Aufl. , Verlag Chemie, Weinheim 1967
- 12) J.Hussong, Medizinische , 42 , 1477 (1955)

- 13) R.R.Suskind, Arch.Ind.Hyg.And Occupat.Med. ,
9 , 101 (1954)
- 14) J.D.B.Mc Dougall, Nature(London), 172 , 124 (1953)
- 15) H.Järnecke, Dtsch.Med.Wschr. , 80 , 755 (1955)
- 16) R.R.de Nicola, J.Urology , 53 , 168 (1950)
- 17) F.Leiss & K.H.Peter, Arzneimittelforsch. ,
4 , 614 (1954)
- 18) M.G.Voronkov, G.I.Zelchan, E.J.Lukevits, "Silicon And Life" , Publishing House Zinatne ,
Riga 1971 ; C.A. 78 , 144571 (1973)
- 19) E.J.Underwood, "Trace Elements In Human And Animal Nutrition" , 3rd Edition, Academic Press, New York 1972 ; C.A. 75 , 60764 (1971)
- 20) M.G.Voronkov, Vestn.Akad.Nauk.SSSR ,
41(11), 58 (1972); C.A. 78 , 54133 (1973)
Znanaku v Sibiri , No.11, 6 (1971)
- 21) M.G.Voronkov& A.T.Platonova, Khimia i zhizn',
9 , 16 (1973) s. +)
- 22) P.J.van Soest & H.P.Jones, J.Dairy Sci. ,
51 , 1644 (1968)
- 23) P.J.van Soest & F.E.Lovelace, J.Anim.Sci. ,
29 , 182 (1969)
- 24) G.S.Smith et al., J.Anim.Sci. , 31 , 466 (1971)
- 25) A.J.Kortev et al. , Bioelementy i patologiya
cheloveka , Sredne-Uralsk, Knizhn. izd. Sverd-
lovsk 1972, str.165 s.+)

- 26) Y.Charnot & G.Peres, Ann.Èndocrinol. ,
32 , 397 (1971) ; Lion Medical, 226 , 85 (1971)
- 27) Chem.Eng.News, 43(51) , 31 (1965)
- 28) M.G.Voronkov et al. , Pure Appl.Chem. ,
13 , 35 (1966)
- 29) M.G.Voronkov et al. , ibid. , 19 , 399 (1969)
- 30) M.G.Voronkov et al., Usp.Khim. , 38 , 2173 (1969)
Russ.Chem.Rev. , 38 , 975 (1969); C.A. 72, 88444(1970)
- 31) C.L.Frye, G.E.Vogel & J.A.Hall,
J.Amer.Chem.Soc. , 83 , 996 (1961)
- 32) R.Tacke & U.Wannagat, Monatsh.Chem. ,
106 , 1005 (1975)
- 33) R.Tacke & U.Wannagat, ibid. , 107 , 111 (1976)
- 34) R.Tacke & U.Wannagat, ibid. , 107 , 439 (1976)
- 35) R.Tacke & U.Wannagat, ibid. , 107 , 449 (1976)
- 36) R.Tacke & U.Wannagat, ibid. , 107 , 1265 (1976)
- 37) R.Tacke & U.Wannagat, ibid. , 107 , 1270 (1976)
- 38) R.Tacke & U.Wannagat, Arch.Pharm.(Weinheim) ,
310 , 714 (1977)
- 39) R.Tacke, ibid. , 310 , 719 (1977)
- 40) Chem.Eng.News , 42(37) , 60 (1964)
- 41) R.Fessenden & M.D.Coon, J.Medicin.Chem. ,
7 , 561 (1964)
- 42) R.Fessenden et al. , ibid. , 7 , 695 (1964)

- 43) R.Fessenden & M.D.Coon, *ibid.* , 8 , 604 (1965)
- 44) R.Fessenden & M.D.Coon, *ibid.* , 9 , 262 (1966)
- 45) R.Fessenden & C.Ahlfors, *ibid.* , 10 , 810 (1967)
- 46) O.Stuhl, Diplomarbeit, Düsseldorf 1976
- 47) Fa. Wülfig / Beecham, private Mitteilung,
April 1977 / April 1978
- 48) Pschyrembel, "Medizinisches Wörterbuch" , 252.
Aufl., S. 65 , Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1975 ;
"Merck Index" , 9.Aufl., No.7937, S. 1057 ,
Merck & Co. , Rahway N.J. 1976
- 49) Pschyrembel, "Medizinisches Wörterbuch" , 252.
Aufl., S.1272 , Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1975
- 50) J.B.Fourtillan & J.P.Dupin, *Chim.Thér.* ,
8 , 207 (1973)
- 51) M.M.Sprung et al., *J.Amer.Chem.Soc.* ,
77 , 3990 (1955)
- 52) Midland Silicones Ltd., U.K.Pat 749958 (1956) ;
C.A. , 50 , 15123b (1956) ; *Chem.Zentr.Bl.* ,
128 , 4531 (1957)
- 53) B.A.Orkin, Socony Vacuum Oil, U.S.Pat 2701803
(1948) ; C.A. , 49 , 7236i (1955)

- 54) E.de Fano, H.J.Sternheim, J.B. Pierce Foundation,
Fr.Pat 1082863 (1952) = U.K.Pat 738339 (1955) ;
Chem.Zentr.Bl. . 128 , 1769 + 14213 (1957)
- 55) E.de Fano, H.J.Sternheim, J.B.Pierce Foundation,
U.S.Pat 2818389 (1954); C.A. 52 , 14034i (1958)
- 56) H.J.Emeléus & N.Miller, Nature(London) ,
142 , 996 (1938)
- 57) H.A.Schuyten, J.W.Weaver & J.D.Reid (U.S. Sec.
of Agr.) U.S.Pat 2562955 (1951) ;
C.A. 46 , 264f (1952)
- 58) L.Birkofer & A.Ritter, Angew.Chem. ,
68 , 461 (1956)
- 59) L.Birkofer & A.Ritter, Liebigs Ann.Chem. ,
612 , 22 (1958)
- 60) L.Birkofer & A.Ritter, Angew.Chem. ,
71 , 372 (1959)
- 61) L.Birkofer & A.Ritter, Chem.Ber. , 93 , 424 (1960)
- 62) L.Birkofer et al. , ibid. , 93 , 2804 (1960)
- 63) L.Birkofer et al. , ibid. , 93 , 2810 (1960)
- 64) L.Birkofer & A.Ritter, Angew.Chem. ,
77 , 415 (1965)
- 65) R.C.Sauer, J.Amer.Chem.Soc. , 66 , 1707 (1944)
- 66) M.Negwer, "Organisch-chemische Arzneimittel und
ihre Synonyma" , 5.Aufl., Akademie Verlag, Ber-
lin 1978

- 67) A.F.Rosenthal & R.P.Geyer, J.Amer.Chem.Soc. ,
80 , 5240 (1958)
- 68) A.Grün & F.Bockisch, Ber.Dtsch.Chem.Ges. ,
41 , 3471 (1908)
- 69) T.S.Wheeler & F.G.Willson, Org.Synth. ,
Coll.Vol. I, 296
- 70) "Organikum" , 9.Aufl., S.441 , VEB Deutscher
Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970
- 71) W.Henglein et al., Makromol.Chem. , 24 , 1 (1957)
- 72) "Merck Index" , 9.Aufl., No.6343 , S.847 ,
Merck & Co. , Rahway N.J. 1976
- 73) W.Dittmar, E.Futterer, G.Lohaus, Hoechst AG ,
DOS 2234009 (1974) ; C.A. , 81 , 54315 (1974) ;
Chem.Tech. , 7 , 712 (1977)
- 74) Pschyrembel, "Medizinisches Wörterbuch" , 252.
Aufl., S.1107 , Walter de Gruyter Verlag , Ber-
lin 1975
- 75) P.B.Marsh et al., Ind.Eng.Chem. , 41 , 2176 (1949)
- 76) L.J.Exner & W.F.Craig, U.S.Pat 3459856 (1956) ;
C.A. , 51 , 2034b (1957)
- 77) W.Sirrenberg et al., U.S.Pat 3153663 (1964) s. ++)
- 78) J.B.Lovell & R.W.Baer, U.S.Pat 3459856 (1969)s. ++)
- 79) J.B.Lovell & R.W.Baer, U.S.Pat 3317636 (1967)
C.A. , 67 , 64051 (1967)

- 80) K.Amano, Folia Pharmacol. Japan ,
45(4) , 153 (1950)
- 81) Farbenfabriken Bayer AG, Belg.Pat 618589 (1962) ;
C.A. , 59 , 5078e (1963)
- 82) H.Sasaki, Igaku Kenkyu , 27 , 2679 (1957) ;
C.A. , 52 , 11266d (1958)
- 83) G.Wesenberg & F.Math, DRP 563643 (1929) ;
C.A. , 27 , 1027³ (1933)
- 84) F.Dunning et al., J.Amer.Chem.Soc. ,
53 , 3466 (1931)
- 85) M.G.Buzzolini, U.S.Pat 3851064 (1974) s. ++)
- 86) C.Levaditi et al., Compt.Rend.Soc.Biol. ,
126 , 1092 (1937)
- 87) C.Levaditi et al., ibid. , 136 , 769 (1942)
- 88) R.Donovick et al., AmRev.Tuberc. ,
66 , 219 (1952)
- 89) Pschyrembel, "Medizinisches Wörterbuch" , 252.
Aufl., S.901 , Walter de Gruyter Verlag , Ber-
lin 1975
- 90) A.Barbeau (Hrsg.) : "L-DOPA and Parkinsonism" ,
Verlag F.E.Davis, Philadelphia 1970
- 91) L.D.Little et al., Technol.Rev. ,
79(1) , 26 (1976)
- 92) S.W.Kantor, J.Amer.Chem.Soc. , 75 , 2712 (1953)

- 93) M.G.Voronkov et al., Khim.Geterotsikl.Soedin. ,
1966 , 879 ; Chem.Heterocycl.Comp. (Engl.
Transl.) , 1966 , 671 : C.A. , 67 , 32775 (1967)
- 94) M.G.Voronkov, Zh.Obshch.Khim. , 29 , 907 (1959);
J.Gen.Chem.USSR (Engl.Transl.), 29 , 890 (1959)
C.A. , 54 , 1267h (1960)
- 95) W.Simpson & Metropolitan Electrical Co. Ltd. ,
U.K.Pat 635726 (1950) ; C.A. , 44 , 6426b (1950)
- 96) St.D.Brewer & Ch.F.Haber, J.Amer.Chem.Soc. ,
70 , 3888 (1948)
- 97) Pschyrembel, "Medizinisches Wörterbuch" , 252.
Aufl., S.1135, Walter de Gruyter Verlag, Ber-
lin 1975
- 98) Ippen, "Index Pharmacorum" , 2.Aufl., S.47 ,
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1974
- 99) "Merck Index" , 9.Aufl., No.5676 , S.759 ,
Merck & Co. , Rahway N.J. 1976
- 100) L.Birkofer & H.Haddad, Chem.Ber. , 102 , 432 (1969)
- 101) L.Birkofer & H.Zamarlik, J.Organomet.Chem. ,
25 , C57 (1970)
- 102) L.Birkofer & E.Krämer, Chem.Ber. ,
102 , 427 (1969)
- 103) L.Birkofer & H.Haddad, ibid. , 105 , 2101 (1972)
- 104) L.Birkofer & H.Haddad, ibid. , 110 , 3314 (1977)

- 105) "Organikum" , 9.Aufl. , S.549 , VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften , Berlin 1970
- 106) Ippen, "Index Pharmacorum" , 2.Aufl. , S.285 , Georg Thieme Verlag , Stuttgart 1974
- 107) "Merck Index" , 9.Aufl. , No.2201 , S.235 , Merck & Co. , Rahway N.J. 1976
- 108) Pschyrembel, "Medizinisches Wörterbuch" , 252. Aufl. , S.700 , Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1975
- 109) H.H.Schnell, Ind.Eng.Chem. , 51 , 157 (1959)
- 110) G.S.Kolesnikov et al., Vysokomol.Soedin. , Ser.B , 12 , 449 (1970); C.A. , 73 , 120946 (1970)
- 111) V.V.Vadyrova et al., J.Polym.Sci.USSR (Engl.Transl.) 14 , 1206 (1972) ; C. A. , 77 , 62596 (1972)
- 112) F.Vögtle & P.Neumann, Tetrahedron Lett. , 1969 , 5329
- 113) F.Vögtle & P.Neumann, Tetrahedron , 26 , 5847 (1970)
- 114) J.Farding & W.G.Colclough, U.S.Pat 3256361 (1966) s. ++)
- 115) R.M.Ismail, DOS 1817384 (1970) ; C.A. , 73 , 77823 (1970)

- 116) R.M.Ismail, DCS 1947808 (1971) ;
C.A. , 75 , 142024 (1971)
- 117) W.Wolfes & E.Behr, DOS 1933687 (1971) ;
C.A. , 74 , 100452 (1971)
- 118) Imperial Chemical Industries LTD. ,
U.K.Pat 897640 (1962) ; C.A. , 57 , 7474a (1962)
- 119) J.C.Sowden & H.O.L.Fischer, J.Amer.Chem.Soc. ,
63 , 3244 (1941)
- 120) W.J.Paumann & H.K.Nangold, J.Org.Chem. ,
29 , 3055 (1964)

- +) M.G.Voronkov, "Advances in the chemistry of
biologically active organosilicon compounds"
(Plenary Lecture), XXIV th IUPAC - Congress,
Hamburg 1973, Vol. 4 , S.45-66, Butterworths,
London 1974
- ++) Crown Zellerbach, Technical Bulletins : "TDP"
& "SDP" , Cannes, Wa. 1975

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Leonhard Birkofer

danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit,
sowie für das starke Interesse, mit dem er die Aus-
führung begleitet hat. Für das mir stets entgegenge-
brachte Wohlwollen und Vertrauen bin ich Herrn Pro-
fessor Birkofer besonders verpflichtet.

Für die Aufnahme und Diskussion der ^1H -NMR- und IR- Spektren möchte ich Herrn Dr. H. Haddad sehr herzlich danken.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. G. Schmidtberg für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

Den Firmen Crown Zellerbach, Camas, Wa. 98607, USA und Cassella-Mainkur (Hoechst AG), Frankfurt, sowie Wülfig/Beecham danke ich für die freundliche Überlassung einiger Substanzen.

Lebenslauf

Am 23.12.1949 wurde ich als Sohn des Glasfabrikanten Johannes Stuhl und seiner Ehefrau Johanna Stuhl, geb. Hölling, in Wilhelmshaven geboren.

1956 wurde ich eingeschult und besuchte ab 1960 die Humboldt-Schule, alt- und neusprachliches Gymnasium, in Wilhelmshaven. Dort legte ich dann auf dem altsprachlichen Zweig im Juni 1968 meine Reifeprüfung ab.

Im WS 1968/69 nahm ich an der Universität Düsseldorf das Studium der Chemie auf.

Im WS 1971/72 bestand ich das Diplom-Chemiker-Vorexamen.

Im WS 1974/75 legte ich das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Die anschließende Diplomarbeit von 1975 bis Mai 1976 stand ebenso wie die vorliegende Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Birkofer.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1976 bis März 1978 im Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf ausgeführt.

Neben der Anfertigung dieser Arbeit war ich ab Juli 1976 als Verwalter einer planmäßigen Assistentenstelle beschäftigt.

